

24/69

1890

Der Stickstoffverlust

beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

Eine agriculturchemische Untersuchung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines

Magisters der Landwirthschaft

verfaßt und mit Bewilligung Einer Hochverordneten physico-mathematischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Heinrich Krause,
Dr. phil.

matukogu



Ordentliche Opponenten:

Doc. Mag. G. Tammann. — Prof. Dr. B. Brunner. — Prof. Dr. C. Schmidt.

Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1890.

Thesen.

Gedruckt mit Genehmigung der physico-mathematischen Facultät der
Kaiserlichen Universität Dorpat.

Dorpat, den 24. März 1890.

Nr. 60.

Decan: Prof. Dr. K. Wehrauch.

Est A.

14307

1. Das allgemein-gebräuchliche Verfahren des Gypsen's der Felder spec. der Kleefelder ist irrational.
 2. Torfstreu dürfte in Tiefställen nur mit einer Beigabe von Superphosphaten oder Kainit zur Verwendung gelangen; in ausmistbaren Ställen überhaupt nicht.
 3. Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl ist bei Analyse von Futterstoffen derjenigen von Will-Barrentrapp vorzuziehen. — Beim Zurücktitriren der vorgelegten Schwefelsäure verwendet man Barytwasser, nicht Natronlauge.
 4. In rationell-geleiteten Wirthschaften dürfen nur ausmistbare Ställe im Verein mit gut eingerichteten Düngstätten, aber nicht Tiefställe angelegt werden.
 5. Entgegen dem von Wollny verfochtenen Satze, daß Knollengewächse, spec. Kartoffeln ihren hohen Gehalt an Kohlehydraten nicht vererben, muß eine solche Vererbung angenommen werden.
 6. Der Gehalt an Kleber, sowie die Art desselben im Weizen ist abhängig von der Sorte, nicht aber von Klima, Boden- und Düngungsverhältnissen.
 7. Englisches Vollblut darf nicht zur Aufbesserung von Arbeitspferden verwandt werden.
-

B e r i c h t i g u n g e n .

- pag. 3 Zeile 14 von unten 732 statt 3. 32.
 pag. 5 Zeile 4 von oben Kuhlmann statt Kohlmann.
 pag. 6 Zeile 13 von unten er statt es.
 pag. 6 Zeile 2 von unten schweflige statt schwefliche.
 pag. 8 Zeile 7 von oben K_2O, SO_3 statt K_2SO_3 .
 pag. 8 Zeile 16 von oben Bedecken statt bedecken.
 pag. 10 Zeile 5 von unten Chlors statt Chlorid.
 pag. 11 Zeile 5 von oben und durch Zurückwägen mitausgefällte Harnsäure-
 Mengen in Abrechnung gebracht. Für . . . 2c. 2c.
 statt des angegebenen Sages.
 pag. 11 Zeile 3 von unten kann statt können.
 pag. 12 Zeile 14 von oben Jede statt Jed =
 pag. 15 Zeile 20 von unten 75 statt 10.75.
 pag. 18 Zeile 9 von oben faulende statt faule oder.
 pag. 29 Zeile 7 von unten ausgefällte statt ausgefüllte.
 pag. 38 Zeile 7 von oben B statt V.

Bei der hohen Bedeutung des Stickstoffs im Haushalt der Natur und speciell der Landwirthschaft, ist es nicht auffallend, daß der Frage über Bildung, Umlauf und Zerfall der stickstoffhaltigen Körper, insbesondere der im thierischen Dünger enthaltenen, schon frühzeitig von praktischen und theoretischen Forschern große Sorgfalt zugewandt wurde. Die größte Aufmerksamkeit wurde vor Allem der Erhaltung des Stickstoffs im Dünger gewidmet.

Der erste, welcher über diesen Gegenstand gearbeitet hat, ist J u l e s R e i s e t (Compt. rend. Tom. 42 pag. 53). Er brachte faulende, stickstoffhaltige Masse (Pferde- und Schafmist oder Fleisch) mit Wasser und Kreide resp. Mergel gemischt unter eine luftdicht schließende Glasglocke von 40 resp. 8 Liter Inhalt, in welche er aus einem nebenstehenden Gasometer das nöthige Sauerstoffgas nachfüllen konnte. Die Glocke war außerdem mit einem Condensator für die gebildete Kohlensäure verbunden. Zu Ende des Versuches wurde in der über der gefaulen Masse befindlichen Luft ein Plus an Stickstoff im Vergleich zu der im Anfang des Versuches untersuchten Luft gefunden, woraus R e i s e t schloß, daß sich freies Stickstoffgas entwickelt habe, und daß die Ammoniaksalze, Nitrate 2c., welche bei der Fäulniß stickstoffhaltiger Stoffe entstehen, nicht allen Stickstoff in der ursprünglichen Masse repräsentiren.

Georges V i l l e (Compt. rend. Tom. 43 p. 145. 1856) versuchte einen weiteren Beitrag zu dieser Frage zu liefern. Bei seinen mangelhaften Versuchen wendete er ein von dem vorigen verschiedenes Verfahren an. Er mischte eine bestimmte Menge stickstoffhaltiger Sub-

stanz mit Sand, ließ dieselbe faulen und bestimmte am Ende des Versuches die Menge des gebildeten Ammoniak und den im Sande verbliebenen Stickstoff. Er fand weniger Stickstoff, als er anfangs zugelegt hatte und schloß, da er auch keine Salpetersäure gefunden hatte, daß gasförmiger Stickstoff entwichen sei.

Von größerer Wichtigkeit sind die von Lawes und Gilbert (Philos. Transact. Part. III 1861 p. 497—508) angestellten Versuche. Diese brachten gepulverten Getreidesamen mit geglühtem Boden oder Bimsstein und Wasser zu einem Brei angerührt in Flaschen und verschlossen dieselben mit einem doppelt durchbohrten Kork. Das Glasrohr der einen Oeffnung führte zu einem Gefäß mit Schwefelsäure, welche die in die Flasche eintretende Luft von ihren Stickstoffverbindungen reinigte, während die durch die andere Oeffnung des Korkes austretende Luft zuerst durch Oxalsäurelösung und dann durch verdünnte Schwefelsäure geleitet wurde. Der Stickstoff in der Oxalsäure plus dem in der zerlegten Masse zurückgebliebenen, war bis auf 2 Ausnahmen in allen Versuchen geringer als der im Samen eingefüllte. Salpetersäure konnte in keiner der gefaulen Massen nachgewiesen werden. Die Verluste an freiem Stickstoff betrugen zwischen 0—40%. Zum Schlusse stellen Lawes und Gilbert noch Betrachtungen an, wie die Entwicklung von freiem Stickstoff zu erklären ist. Sie meinen, daß Ammoniak durch heftige Oxydation in Wasser und freiem Stickstoff zerlegt werde, etwa analog der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak, wobei sich Salzsäure und freier Stickstoff bildet.

Zur Entscheidung dieser Frage stellten J. König und Kiesow (landw. Jahrbücher 1873 B. II S. 107) Versuche an, wobei sie wie Lawes und Gilbert verfahren.

Als stickstoffhaltiges Material diente Knochenmehl und Fleisch, sowie ein Gemisch von Knochenmehl mit Boden. Diese wurden mit Wasser zu einem Brei angerührt, in Flaschen von etwa 4 Liter gebracht, welche mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen waren. Durch die eine Oeffnung führte eine Glasröhre bis auf die Oberfläche der Fäulnißmasse, während das andere Ende derselben mit einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche verbunden war, um die eintretende Luft von ihren Stickstoffverbindungen zu reinigen. Die Glasröhre der andern Oeffnung des Korkes führte in ein Gefäß mit titr. Schwefelsäure. Im Anfang wurden täglich 4, später 2 Liter Luft durch den Apparat gesogen, dann die Flaschen mit dem Untersuchungsmaterial durch Quetschhähne auf beiden Seiten abgeschlossen. Die gefaulte Masse wurde vor der Bestimmung des Stickstoffs auf Salpetersäure geprüft aber immer mit negativem Resultate. Die Re-

sultate dieser Versuche bestätigen die von den anderen Forschern erhaltenen Resultate, daß also bei der Fäulniß stickstoffhaltiger organischer Stoffe ein größerer oder geringerer Theil des Stickstoffes in freiem Zustande entweicht.

Hüfner (Journ. für pract. Chemie B. 13. 1876. S. 292) konnte keinen außerhalb des Versuchsfehlers liegenden Stickstoffverlust constatiren; was sich einerseits durch die Kürze der Versuchsdauer, andererseits aber durch die geringen, zu den Versuchen verwandten Mengen, erklärt.

Ueber den Grund des Freiwerdens von Stickstoff stehen sich zwei völlig entgegengesetzte Ansichten gegenüber:

Lawes und Gilbert erklärten dasselbe durch Oxydation des Ammoniak, für welche Ansicht auch die von Pelouze (Compt. rend. 1841 p. 599) beobachtete Thatsache spricht, wonach Ammoniak durch die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche sich in Schwefelsäure lösen, in Wasser und freies Stickgas umgewandelt werden.

Anderer Forscher beobachteten dagegen, daß ein Freiwerden des Stickstoffs durch Reduction aus Nitraten unter Neubildung von Ammoniak vor sich geht. So beobachtete M. Müller (Landw. Vers.-Station 1871 B. 16 S. 24 und B. 20 S. 391) ein Freiwerden von Stickstoff, das er durch den Sauerstoffverbrauch der Fäulniß erregenden Mikroorganismen erklärte.

Desgleichen fand Schlösing (Compt. rend. Tom. 77 p. 203 und 353) bei Sauerstoffabschluß ein Verschwinden der Salpetersäure unter Bildung von Ammoniak. Gayon und Dupetit (Compt. rend. Band 95 S. 644 und 1365) machten dieselbe Beobachtung und schrieben diese Wirkung dem Lebensprozeß von Mikroorganismen zu.

Dehérain und Maquenne (Compt. rend. Band 95 S. 691 J. 32 n. 854) stellten mit zahlreichen Versuchen fest, daß die Reduction nur in humusreicher Erde und bei niedriger Temperatur vor sich geht und der Lebensthätigkeit von Mikroorganismen zuzuschreiben ist, da geglühter oder mit Chloroform behandelter Boden die Reductionsfähigkeit verlor.

Auch Ehrenberg (Zeitschrift für physiol. Chemie XI. S. 438 und S. 145) fand bei faulenden Massen, die einen Zusatz von Salpetersäure erhielten, bei Sauerstoffabschluß einen Verlust an freiem Stickstoff durch Reduction der Salpetersäure.

Diese Widersprüche versuchte Diebels (Zeitschrift des landw. Ver. in Bayern 1882 S. 186) zu lösen. Er stellte Versuche mit Kuhharn und Blut an, denen er zum Theil einen Zusatz von Gyps resp. Wasser oder kohlenf. Kalk gab. Die Ausführung der Versuche ist ähnlich der von Lawes und Gilbert.

Bei Versuch I (Blut und Kuhharn) wurde innerhalb eines Jahres 11,22% des in organischer Verbindung vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak umgekehrt; 5,04% gingen als freier Stickstoff verloren.

Bei Versuch II (Blut, Kuhharn, Gyps) wurden 9,85% Ammoniak gebildet und 17,07% Stickstoff wurden frei.

Bei Versuch III (Boden, Blut und Wasser) wurden 18,02% des vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak umgekehrt und 9,90% Stickstoff wurden frei.

Im Versuch IV (Blut, kohlenf. Kalk und Kuhharn) waren bei Abschluß des Versuches 4,43% Stickstoff in Ammoniak umgewandelt worden, während 8,97% freier Stickstoff entwichen war.

Um nun wirklich zu entscheiden, ob der gebundene Stickstoff bei der Fäulniß als freier Stickstoff verloren geht oder ob sich andere stickstoffhaltige Verbindungen verflüchtigen, stellte er einen neuen Versuch mit Kuhharn an und fand, daß neben freier salpetriger Säure Leucin und primäre Amine entstehen; wodurch auch der Uebergang von gebundenem Stickstoff in die elementare Form aufgeklärt wird. Leucin geht mit salpetriger Säure unter Wasserabspaltung in Leucinsäure über, während der Stickstoff sich paarweise aneinander lagert und als Molekül ausfällt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine wird Stickstoff frei (A. W. Hoffmann Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. LXXV S. 363) und nach E. Kern und E. Schulze Landw. Versuchsstation Bd. XIV, XV und XVI Seite 368, 173 und 260 werden Ammoniaksalze schon in der Kälte durch Austritt des Stickstoffs zum Theil zersetzt. Auch werden die primären Amine dadurch eine Stickstoffelimination veranlassen, daß sie aus Ammoniumnitrit das Ammoniak austreiben und mit der salpetrigen Säure zerfallen.

Bei den vorstehenden Fäulnißversuchen läßt sich das Auftreten freier salpetriger Säure darauf zurückführen, daß flüchtige Fettsäuren bei der Fäulniß der Eiweißsubstanzen gebildet werden und daß, so lange die saure Reaction in der faulenden Masse vorherrscht, durch sie salpetrige Säure frei wird.

Dieckell fand ferner, daß Calciumnitrit durch Kohlensäure zersetzt wird. Ist neben Calciumnitrit Calciumcarbonat in Lösung so wird keine salpetrige Säure frei. In Gegenwart von Calciumcarbonatlösung kann aber auch weder eine Ammoniumnitritbildung stattfinden, noch können freie Nitrate zersetzende Fettsäuren auftreten. In der Verhinderung dieser Einwirkung und des Auftretens freier salpetriger Säuren liegt das Mittel einen Stickstoffverlust bei der Fäulniß zu verhindern und empfiehlt Verfasser bei der Fäulniß stickstoffhaltiger organischer Substanzen Kalk zuzusetzen bis zum Verschwinden der sal-

petrigen Säure. Ein großer Verlust von Ammoniak, daß von der Feuchtigkeit absorbiert wird, ist nicht zu befürchten.

Die Bildung von salpetriger Säure erklärt sich wiederum nach Kohnmann (Annal. d. chimie et de Phys. Tom. XX ser. 3 p. 233) durch Oxydation von Ammoniak bei Gegenwart oxydirender Stoffe zu Salpeter und salpetriger Säure während E. Menzel bei der Einwirkung von Bakterien auf Nitrate freie salpetrige Säure fand (Berliner Berichte Jahrg. VIII 1875 S. 1214).

Mit peinlichster Beobachtung aller Verhältnisse stellten A. Morgen (Landw. Vers.-Stat. Band 30 S. 199) und A. Morgen und König (a. a. O. S. 429) weitere Versuche zur Lösung dieser Frage an. Als Material zu den Versuchen diente Blut, Knochenmehl, Ledermehl und Hornmehl.

Mit jeder dieser Substanzen wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, die 3 Versuche umfaßte, indem in einem Versuch die Substanz ohne Zusatz, im zweiten mit Gyps, im dritten unter Zusatz von Ackererde, welche ca. 3% Humus enthielt, faulen gelassen wurde. Die Dauer der Fäulniß schwankte bei diesen Versuchen zwischen 311 und 333 Tagen. Außerdem wurde noch Hornmehl unter Zusatz von Rainit 40 Tage der Fäulniß überlassen. Die gefundenen Resultate sind kurz folgende:

1. Der Verlust an Stickstoff bei der Fäulniß stickstoffhaltiger organ. Stoffe ist durchweg bestätigt.
2. Ein Zusatz von Gyps wirkt in den meisten Fällen vermindern auf den Stickstoffverlust.
3. Ein Zusatz von Boden verminderte den Stickstoffverlust nicht, sondern vergrößerte ihn bis um das 4fache.
4. Die Menge des bei der Fäulniß gebildeten Ammoniaks steht in gewisser Beziehung zu dem Stickstoffverlust und zwar je größer der Verlust, um so größer war auch die Menge des gebildeten Ammoniaks.
5. Rainit verminderte beim Hornmehl den Stickstoffverlust; 10% reichten zur vollständigen Beseitigung des Verlustes aus.
6. Bei größerem Verlust an Stickstoff zeigte die gefaulte Masse eine alkalische Reaction, während bei gar keinem oder geringem Verlust die Reaction eine saure war.

Nach den Versuchen von König kann der Verlust an Stickstoff vermieden werden, einmal durch eine genügende Menge von Feuchtigkeit, welche den Luftzutritt und damit die Oxydation des Ammoniaks verhindert, andererseits durch Ammoniak absorbirende Substanzen, die dasselbe in ein Salz umwandeln und dadurch vor der Oxydation schützen.

Versuche von Tacke (j. Chem. Ztg. Cent. Organ u. X. Jahrg. 1886 II. Sem. S. 1258) ergaben, daß organische Stoffe beim Faulen

keinen Stickstoffverlust erleiden, auch keine salpetrige Säure auftritt, sich jedoch beides einstellt, sobald Nitrate der faulenden Masse zugesetzt werden, oder dieselbe Nitrate enthält, wie z. B. bei Fleisch mit Salpeter, geschabten Rüben u.; daß ferner Wasserstoff im status nasc. salpetersäure und schwefelsäure Salze reducirt und Salpetersäure beim Faulen von Klee, Wehl und Fleisch mit Salpetersäurezusatz, bei Runkelrüben schon im luftleeren Raume zu Ammoniak und freiem Stickstoff reducirt wird.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß das Freiwerden von Stickstoff auf zweierlei Art vor sich geht, einmal durch Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure, salpetriger Säure und freiem Stickstoff, zweitens aber durch Reduction von Salpetersäure zu Ammoniak und schließlich zu freiem Stickstoff, ein Vorgang, der in der Natur wohl nur höchst selten und ausnahmsweise stattfindet.

Wie weiter oben angegeben wurde, haben die meisten Forscher bei der Ergründung der Frage nach dem Freiwerden des Stickstoffs zugleich nach den Mitteln gesucht diesen sowohl als den Verlust an gebundenem Stickstoff zu vermeiden.

Von den zahlreichen anderweitigen auf diesem Gebiete angestellten Versuchen und Arbeiten seien noch folgende erwähnt.

J. König (Wie kann der Landwirth den Stickstoffvorrath in seiner Wirthschaft erhalten und vermehren Berlin, 1887) giebt eine sehr ausführliche Darstellung aller einschlägigen Arbeiten mit einer Menge eigener Versuche.

B. Frank (j. Landw. Jahrb. 1888 Bd. XVII S. 421 Untersuchungen über die Ernährung der Pflanze mit Stickstoff und über den Kreislauf desselben in der Landwirthschaft) behandelt das ganze weite Gebiet dieser Frage mit großer Ausführlichkeit und Gründlichkeit, doch kommt es zu keinen direct beweisenden Resultaten.

Alex. Müller (Landw. Vers.-Stat. Band 32 S. 285) stellte, nachdem ihm die Reigung der geklärten Spüljauche zur Selbstreinigung und Nitrification bekannt geworden war, zahlreiche Versuche mit 100fach verdünntem Harn an. Er fand, daß besonders die Stickstoffverbindungen desselben bei Luftzutritt rasch verbrennen. Zucker und dessen Derivate Alkohol und Essigsäure beeinflussen den Selbstreinigungsprozeß und die Nitrification stark.

Ferner fand A. Müller (Landw. Vers.-Stat. Band 32 S. 301) bei seinen Versuchen mit frischem und faulendem Blut, daß Zusätze von Torfmuß und Kalk sehr günstig wirken, daß weiterhin freie schweflige Säure das Blut gegen Fäulniß schützt, solange die schweflige Säure nicht durch den Luftsaurestoff oxydirt wird. Gebundene schweflige

Säure wirkt weniger stark und sei deshalb bei Anwendung von doppelt schwefel. Kalk ein Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure nöthig.

Für die praktische Verwendung mineralischer Säuren bei der Düngergewinnung können dieselben jedoch kaum in Frage kommen; bei Bereitung von Tiefstalldünger ist von ihnen auf jeden Fall Abstand zu nehmen, weil sie auf verschiedene Weise der Gesundheit des Viehes, sei es durch Verdunsten (wie bei Schwefelsäure in Form von schwefliger Säure) oder durch schädliche Verbindungen (wie Chlorammonidämpfe bei Verwendung von Salzsäure) oder durch äußere Verletzungen entweder der Extremitäten, welche der Säurewirkung ausgesetzt sind, oder der Schleimhäute durch Verzehren angesäuerter Stroh- und Heutheile.

Auch für Düngergruben lassen sich Säuren nicht empfehlen, weil sie bei mangelhafter Vertheilung stellenweise in größerer und daher schädlicher Menge auf die Felder gelangen können, das Pflanzenwachstum schädigen und durch schädliche Verbindungen im Boden den Ertrag desselben bedeutend herabmindern; höchstens kommen sie für Jauchengruben in Frage, da sie in diesen sich leicht vertheilen und die Zersetzung der Harnstoffe in der Grube zwar aufheben, was jedoch nicht hindert, daß derselbe in den Boden gelangt rasch und vollständig in kohlensaures Ammonium umgewandelt wird, da wie Ladureau (s. Biedermanns Centr.-Bl. f. Agriculturchem. Bd. XV S. 208) nachweist, Böden und unterirdische Gewässer stets in genügender Menge das diese Umsehung bewirkende Ferment enthalten.

Als vorzüglich erwies sich nach den Versuchen von Dickthier und Goldesleß (s. Biedermanns Centr.-Bl. für Agriculturchemie Bd. XV 1886 S. 293) Superphosphatgyps, der durch Ammoniakabsorption sogar eine Stickstoffzunahme aufwies; Kainit ergab nur einen geringen Stickstoffverlust, aber völlig unzersetzten Dünger, was je nach der Bodenart eine Anwendung desselben ausschließen kann; ein Bedecken des Düngers mit Erde gab einen gut zersetzten Dünger und nur geringen Stickstoffverlust.

Ohne Angabe von Versuchen, vielleicht schließend aus äußeren Anzeichen, die naturgemäß leicht täuschen können, werden von Praktikern und Theoretikern eine Menge Mittel empfohlen, den Stickstoffverlust zu vermeiden. Hier seien folgende angeführt:

E. Wolff (Prakt. Düngerlehre u. Berlin 1868) empfiehlt lehmig-sandige oder humose Erde, Thon, Mergel, Braunkohlen- oder Torfpulver, Gyps, Hallerde und Staßfurter Abraumsalze.

Nezbit (Der Dünger, das Düngen, das Drainiren und die Brache, übersetzt von Gumprecht Berlin 1854) Bedecken mit Straßentaub, Erde oder besser mit Kalk haltigen Stoffen (Kreide, Mergel).

3. Reßler (Düngerlehre von Schneider herausg. 1866) Torf, Torfasche, zerfallenen gebrannten Kalk.

5. Heiden (Lehrb. der Düngerlehre v. 1867 und 1868) als weniger gut Erde und Sand, als sehr gut Rochsalz, schwefelsaure Magnesia, guter frisch gelöschter Kalk, Salz- und Schwefelsäure à 1%; Gyps, bindige Erde (Thon), Kalkerde, Maunabfälle ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SO}_3$ und K_2SO_3).

H. Bagel (Jtschr. d. landw. Centr.-Vereins der Prov. Sachsen 1876 S. 25) empfiehlt beim Fermentiren von Knochenmehl, Fischguano und anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln einen Zusatz von Gyps oder humoser Erde anzuwenden, um Stickstoffverluste zu vermeiden.

M. Morgen empfiehlt (J. Landw. Vers.-Stat. 1882 Bd. 27 S. 183) Gyps, Chlormagnesium und als weniger gut Kainit und Kieserit.

Heiden (J. Landw. Vers.-Station 1887 Bd. 33 S. 73) 7% phosphathaltige Schwefelsäure (mit 3.72% P_2O_5 und 24.49% SO_3) und bedecken der Jauchengrube. Auch dieses Mittel ist wie die reinen mineralischen Säuren nur bei Jaucheconservirung angebracht.

Unter gewöhnlichen wirthschaftlichen Verhältnissen entstehen die Stickstoffverluste durch Oxydation der Stickstoffverbindungen zu Salpetersäure resp. salpetriger Säure und freiem Stickstoff, während Reducationsvorgänge nur selten und vorübergehend auftreten und bei der Düngerbereitung nicht in Frage kommen. Wie aus obigen Ausführungen hervorgeht, richten sich die zwecks Vermeidung von Stickstoffverlusten angegebenen Mittel meist darauf, die Oxydation zu vermeiden oder doch herabzudrücken, sei es durch Abschluß des Luftsaauerstoffs oder durch Mittel, welche die Thätigkeit der Fäulnißerreger lähmen, oder darauf, die durch die Gährung entstandenen Stickstoffverbindungen chemisch zu binden. Aufgabe der Wissenschaft ist es, die zweckmäßigsten und vollkommensten Mittel in dieser Richtung zu prüfen und für die Praxis verwendbare Gesege aufzustellen.

Als maßgebend für die Art der Versuchsanstellung können in dieser Hinsicht die Versuche von Höldeleß (J. Untersuchungen über den Stallmist, Breslau 1889) angesehen werden. Die in dieser Arbeit niedergelegten Resultate sind auf die Praxis direct anwendbar, weil dieselben unter Verhältnissen angestellt und gewonnen sind, wie sie in jeder rationell betriebenen Wirthschaft vorhanden sein müssen. Von besonderem Werthe bei genannten Untersuchungen ist, daß in jeder Versuchsreihe nicht nur der Gehalt an Stickstoff festgestellt ist, sondern auch die Umwandlung desselben in für das Pflanzentwachsthum verwendbare Formen beobachtet wird, wodurch sich constatiren läßt, ob und in wie weit das betreffende Mittel neben seiner Conservirungsfähigkeit im

Stand ist, den Dünger die so nothwendige Gare schon während des Lagerns erreichen zu lassen.

Das einzige Bedenken, das sich gegen die Höldeleß'schen Versuche geltend machen ließe, ist, daß mit zu großen Massen operirt und die Arbeit außerordentlich erschwert wird. Auch macht es Schwierigkeiten, dieser großen Masse für die Zwecke der chemischen Analyse Durchschnitsproben zu entnehmen, die selbst bei der sorgfältigsten Innehaltung aller einschlägigen Verhältnisse zu Ungenauigkeiten führen.

In Anbetracht dieser Umstände gilt es vor Allem Versuche anzustellen mit geringeren, leicht handlichen Massen, sei es mit Harn, Roth, Knochenmehl oder ähnlichen in allen Theilen möglichst homogenen stickstoffhaltigen Substanzen und an diesen möglichst genau die Einwirkung mannigfacher, praktisch verwendbarer Zusätze in der Art und Stärke ihrer Einwirkung zu erproben, um auf den solcherart gewonnenen Resultaten fußend, mit den Substanzen, welche sich als dem geforderten Zwecke am besten entsprechend erwiesen haben, unter Vermeidung unnöthiger, zeitraubender Versuche nach der von Höldeleß vorzüglich ausgearbeiteten Methode die praktische Anwendbarkeit der Mittel constatiren zu können. Aufgabe nachfolgender Arbeit soll es nun sein in angegebener Weise einige Substanzen darauf hin zu untersuchen, in wie weit sie den Anforderungen an ein gutes Conservierungsmittel entsprechen und in welchen Mengen dieselben zur Anwendung gebracht werden müssen, um den gewünschten Effect zu erzielen; woraus sich vor der Hand ein Schluß ziehen ließe, ob die Anwendung der erprobten Mittel in Anbetracht anderweitiger wirthschaftlicher Verhältnisse angebracht erscheinen kann oder nicht.

Art der Versuchsanstellung.

Die zu den Versuchen nothwendigen Mengen Kuhharn wurden in möglichst kurzer Zeit direct von den Kühen im Stall des zum landwirthschaftlichen Institut der Universität Halle gehörigen Hausthiergegartens gesammelt und in einer reinen, gut verschließbaren Flasche aufbewahrt und vor der Probenahme und während der Zeit bis zum Abkühlen wiederholt gründlich durchgemengt. Die Versuche und analytischen Bestimmungen wurden im landwirthschaftlich-physiologischen Laboratorium des qu. Instituts ausgeführt.

In die zum Versuch bestimmten Glasgefäße, von bekanntem Gewicht wurden die vorher einer genauen chemischen Analyse unterzogenen Zusatzsubstanzen sorgfältig eingeführt und darauf je ein Liter Harn eingeschüttet. Das Gewicht des zugeetzten Harnes wurde bei jeder dritten Probe genau ermittelt und betrug die Differenzen nur wenige

hundertstel g (im Max. 0.05 g), ein Fehler der nicht in Betracht kommt.

Nach dem Durchmengen des Harns mit den Zusatzsubstanzen, das während der nächsten 2 Tage mehrfach wiederholt wurde, wurden die Gefäße in einem vor Witterungseinflüssen völlig geschützten Raum mit möglichst gleichmäßiger Temperatur der Gährung überlassen. Da die Versuche im Winter begonnen wurden, waren im Anfang größere Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden, im Mittel betrug die Temperatur 15° — 18° C (und zwar im Minimum $+3$, im Maximum $+28^{\circ}$ C).

Nachdem die Versuchsgefäße gefüllt waren, wurde der Harn so gleich der Untersuchung unterzogen; da er in einem kalten Raum aufbewahrt wurde, auch das spezifische Gewicht sich nicht verändert hatte, kann mit Recht geschlossen werden, daß eine Veränderung mit demselben nicht vor sich gegangen war.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Ermittlungen:

1. Das spezifische Gewicht, das theils durch die Wägungen von je ein Liter Harn gegeben war, theils durch Wägung von je 10 cc Harn in genau tarirten Kölbchen bestimmt wurde, doch wurden erstere Angaben als zuverlässiger in die Tabellen eingeführt.

2. Die Trockensubstanz wurde ermittelt in je ca. 4 g Harn in einem mit Sand gefüllten Porcellanschiffchen, welches in einer mit vorgelegter titrirter Schwefelsäure versehenen Röhre eingefügt, in einem Ölbad 4—5 Stunden erwärmt wurde, was meist genügt ein constantes Gewicht des Rückstandes zu erhalten; das in der Vorlage enthaltene und auf Harnstoff umgerechnete Ammoniak wurde der Trockensubstanz zugezählt.

3. Die Asche, indem einige cbcm Harn im Wasserbade verdampft und darauf vorsichtig bis zur völligen Verkohlung erhitzt wurden. Nach Extraction der Alkalien mit Wasser, wurde der Rückstand verascht, das Alkalifiltrat beigemengt, verdampft und gegläht.

4. Chlor durch Titration mit salpetersaurem Silber nach dem Ansäuern vermittelt Salpetersäure, sowohl im ursprünglichen Harn, als auch in der Asche (s. Fresenius: Anleitung zur quant. chem. Anal. Bd. I S. 467).

5. Harnstoff, durch Titration nach Liebig'scher Methode vermittelt einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, nach dem Ausfällen der SO_3 - und P_2O_5 -Salze durch salpeterf. Baryt und des Chlorid durch salpeterf. Silber, und Prüfung auf das Ende der Reaction in der Sodaauflösung, wobei die von E. Pfeiffer (s. Jahrbuch für Thierchem. X S. 109, 1888) angegebenen Verhältnisse und die von ihm berechnete Correction zur Anwendung kam.

6. Hippursäure wurde in je 200 cbcm bestimmt, denen nach dem Abdampfen zu 50 cbcm 20 cbcm Salzsäure zugesetzt wurde; die nach 24 Stunden Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle wurden auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen und darauf in Alkohol gelöst und durch Zurückwägen mit ausgefällt. Harnsäure-Mengen wurden in Abrechnung gebracht und für die im Waschwasser gelösten Mengen kam die von Hoppe-Seyler vorgeschlagene Correction zur Anwendung (s. Hoppe-Seyler Jahrb. der physikal. Chemie S. 263).

7. Harnsäure in 50 cbcm Harn ausgefällt durch Stehenlassen in der Kälte nach dem Ansäuern vermittelt Salzsäure und dem Auswaschen mit Wasser und mit 5% Salzsäure enthaltenden Alkohol auf gewogenem Filter gesammelt (s. Hoppe-Seyler a. a. O. S. 260).

8. Ammoniak durch Austreiben vermittelt Natronlauge in ca. 20 g Harn und Auffangen des entweichenden Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure (s. Fresenius a. a. O. S. 224).

9. Albumin, die Prüfung, die durch Kochen von Harn unter Zusatz von Essigsäure vorgenommen wurde, ergab stets negative Resultate.

10. Salpetersäure nach der von Marx angegebenen Methode, beruhend auf Zerstörung des Indigofarbstoffes durch Salpetersäure in der durch Zusatz von conc. Schwefelsäure erhitzten Lösung, ergab durchweg negative Resultate (s. Fresenius a. a. O. Bd. II S. 157).

11. Gesamt-Stickstoff in 4—5 g Harn nach der Kjeldahl'schen Methode, unter Zusatz von 0,7 gr. met. Quecksilber; zum Zurücktitriren der überschüssigen Säure wurde Barytwasser verwandt (s. Fresenius a. a. O. Bd. II S. 731).

12. Mineralstoffe in der Asche, welche aus je ein Liter Harn nach dem oben (s. 3.) beschriebenen Verfahren gewonnen wurde, nach den üblichen Methoden (s. Fresenius a. a. O. Bd. I).

Mit Ausnahme der Mineralstoffe wurden dieselben hier angeführten Bestimmungen am Schluß der Versuchsperiode mit jeder Substanz vorgenommen, außerdem wurde von Zeit zu Zeit untersucht, ob dieselben salpetrige Säure enthielten (nach der von H. Trommsdorff vorgeschlagenen Methode vermittelt Jodamylum s. Fresenius a. a. O. Bd. II S. 160). Zu bemerken ist, daß die Probenahme stets nach Gewicht und nicht nach Maß vorgenommen wurde, da vergleichende Erhebungen ergaben, daß letztere Methode, insbesondere bei kleineren Substanzmengen sehr erhebliche Fehler verursachen können. Bei der Berechnung der Trockensubstanz am Schluß des Versuches ist insofern ein Fehler enthalten, als auch hier das beim Eindampfen sich ent-

wirkende Ammoniak auf Harnstoff umgerechnet wurde, während, wie aus den unten angegebenen Tabellen hervorgeht, nur der geringste Theil des Stickstoffs in Form von Harnstoff vorlag; der größte Theil ein Sediment mit einem viel geringeren Stickstoffgehalt als Harnstoff bildete. In Folge dessen ist voraussichtlich der Gehalt an Trockensubstanz überall zu niedrig angegeben.

Die Probenahme geschah stets in der Weise, daß zuerst das Gewicht der betreffenden Substanz bestimmt wurde, und darauf eine gewisse Menge in ein gewogenes, gut verschließbares Kölbchen abgehebert und gewogen wurde. Nach Augenmaß wurde die zur Bestimmung nothwendige Menge abgehebert und sogleich dem weiteren Verfahren unterworfen, um Verluste durch Verdunsten zu vermeiden. Das Gewicht der angewandten Substanz wurde bestimmt durch Wägen des geschlossenen, mit der Versuchsschmelze angefüllten Kölbchens. Jod-Analyse wurde doppelt ausgeführt und im Falle die Resultate nicht stimmten, noch häufiger.

Als Zusatzsubstanzen kamen zur Anwendung:

1. Superphosphat, wie es im Handel käuflich zu erhalten war.
2. Superphosphatgyps, aus Bienenburg im Harz; eine Probe des besten Präparates für die Versuche in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.
3. Gypsmehl.
4. Rainit.
5. Chlorkalium.
6. Chlornatrium.
7. Thomasschlackenmehl mit 85% Feinmehl.
8. Torfmüll, wie er als Einstreumaterial in den Ställen des Landw. Instituts zu Halle zur Verwendung kommt.
9. Wasser, destillirt.

Des Vergleiches wegen wurde jede Reihe durch ein oder mehrere Gefäße mit Harn ohne Zusatz eingeleitet.

Bei der großen Menge von Bestimmungen, denen jede Reihe nach möglichst gleichen Zeiträumen unterworfen werden mußte, konnten die Versuche leider nicht mit demselben Harn zur selben Zeit angestellt werden, doch wurden die äußeren Verhältnisse bei jeder Reihe möglichst gleichartig hergestellt, so daß die Ergebnisse mit gewissen Einschränkungen untereinander vergleichbar sind.

Da Zweck der Untersuchung war, nicht nur den Einfluß oben genannter Substanzen auf die Gährung festzustellen, sondern vor Allem die Mengen von Zusatzsubstanzen zu ermitteln, die einen Einfluß auszuüben im Stande sind, wurde ihr Gehalt in der Weise bemessen, daß

er von ca. 0.5% bis zu 5% der faulenden Masse ausmacht; die etwa vorgenommenen Aenderungen werden weiterhin einer besonderen Besprechung unterliegen.

Eingehalten wurden diese Verhältnisse beim Zusatz von Superphosphat, Superphosphatgyps, Gyps und Rainit, bei letzterem jedoch erweitert bis auf 15%; bei den übrigen Beimengungen wurde eine weitere Grenze des Zusatzes für angemessener gehalten und zwar geschah der Zusatz von Thomasschlacke beginnend von 1% bis 15%; der von Torf beginnend mit 0.5% zu 2.5%; 5.0%; 7.5% und 10.0%; eine Menge, die genügt, um alle Feuchtigkeit aufzufangen. Wasserzusatz wurde gegeben 25%, 50% und 100%; Chlornatrium und Chlorkalium zu je 5% nur in je einem Versuche, um den Einfluß dieser Zusatzsubstanzen, besonders im Vergleich zum Rainit zu ermitteln.

Bemerkungen über die Zusatzsubstanzen.

Wie schon früher bemerkt, wurden die Zusatzsubstanzen einer genauen chemischen Analyse nach den gebräuchlichen Methoden unterworfen; zugleich wurden je 50 g der Substanzen in je einem Liter dest. Wasser unter häufigen Umrühren gelöst und sowohl der ungelöst gebliebene Rückstand gewichtsanalytisch bestimmt, als auch die in den Lösungen enthaltenen Bestandtheile genau ermittelt (s. Tabelle: Zusammensetzung der Zusatzsubstanzen).

Im Superphosphat sind vorhanden:

28.847% $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (6.910% CaO + 17.500% P_2O_5);
und 39.269% CaSO_4 (16.160% CaO + 23.109% SO_3)

berechnet aus dem Rest von CaO ; der Rest von P_2O_5 und SO_3 vertheilt sich auf die übrigen Basen.

Superphosphatgyps enthält:

10.230% $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (2.448% CaO + 6.205% P_2O_5)
2.720% freie P_2O_5
42.538% CaSO_4 (17.516% CaO + 25.022% SO_3)

die überschüssige SO_3 und P_2O_5 vertheilen sich an die übrigen Basen.

Rainit weist eine normale Zusammensetzung auf.

Torfmuß bildete eine sehr lockere Masse wenig zersetzten Torfes, in Folge dessen war auch die Wasserlösung nur sehr schwach sauer (s. Tab. 5).

Thomasschlackenmehl von bester Qualität, zeigt, wie zu erwarten war, eine sehr geringe Wasserlöslichkeit von neutraler Reac-

tion, weshalb der Zusatz, wie bemerkt in viel weiteren Grenzen erfolgte und zwar auf je einen Liter 1.10 g, 2.50 gr; 3.100 g und 4.150 g.

Ehloratrium, chemisch rein mit einem Gehalt von 1.302 % Feuchtigkeit.

Ehlorkalium, ebenfalls chemisch rein, mit 0.539 % Wasser.

Zusammensetzung der Zusatzsubstanzen.

1. Superphosphat.

2. Superphosphatgyps.

Bestandtheile	Zusammen- setzung %	davon in Wasser löslich %	Zusammen- setzung %	davon in Wasser löslich %
Wasser	9.180	—	4.894	—
Glühverlust	6.903	—	0.310	—
Sand u. SiO ₂	6.670	—	30.040	—
CaO	23.070	13.253	20.412	8.640
Mn ₂ O ₄	0.350	—	—	—
MgO	0.695	0.693	0.311	0.311
Ehlor-Alkalien	0.350	0.350	0.300	0.300
Al ₂ O ₃ u. Fe ₂ O ₃	4.532	—	5.965	—
P ₂ O ₅	20.422	17.500	12.608	8.925
SO ₃	27.753	10.348	25.022	9.925
Summe	99.925	42.144	99.862	28.101

3. Gyps.

4. Rainit.

Bestandtheile	Zusammen- setzung %	davon in Wasser löslich %	Zusammen- setzung %	davon in Wasser löslich %
Wasser u. Glüh- verlust +	19.644	—	20.776	—
Sand u. SiO ₂	0.760	—	0.200	—
CaO	31.490	4.840	0.335	0.104
MgO	1.974	1.970	9.889	9.819
K ₂ O	0.690	0.690	11.230	11.248
Na ₂ O			18.426	18.045
SO ₃	45.049	6.750	22.254	22.113
Cl	—	—	21.780	21.780
für Cl an O in Abzug	—	—	-4.914	-4.914
Summe	99.607	14.250	99.976	78.195

5. Torfmull.

6. Thomasschlacke.

Bestandtheile	Zusammen- setzung d. Asche %	Zusammensetzung des Torfes %	Zusammen- setzung %	davon in Wasser löslich %
Kohle	Spur	Wasser = 12.218	2.172	—
Sand u. SiO ₂	31.438	Asche = 1.848	4.335	—
Al ₂ O ₃ u. Fe ₂ O ₃	37.039	N = 0.736	36.647	—
CaO	12.434	H + O = 85.198	36.507	0.625
Mn ₂ O ₄	0.964	—	0.678	—
MgO	0.562	—	2.355	—
Ehloralkalien	Spur	—	Spur	—
P ₂ O ₅	2.534	—	16.039	—
SO ₃	14.378	—	0.720	0.202
Cl	0.700	—	—	—
CO ₂	Spur	—	0.680	—
Wasser	—	—	0.428	—
O für Cl in Abzug	-0.158	—	—	—
Summe	99.891	—	100.561	0.827

Da ein Liter Harn annähernd 1000 g wiegt, erfolgt der Zusatz bei Superphosphat, Superphosphatgyps, Gyps und Rainit zu 5 gr (= 0.5 %); 10 g (= 1.0 %); 20 g (= 2.0 %); 30 g (= 3.0 %); 40 g (= 4.0 %) und 50 g (= 5.0 %); der Rainitzusatz wurde erweitert auf 10.75 g (= 7.5 %) und auf 100 g (= 10.0 %); an Ehloralkalien und Ehloratrium wurden je 50 g (= 5.0 %) zugesetzt, an Torf: 5 g (0.5 %); 25 g (2.5 %); 50 g (= 5.0 %); 75 g (= 7.5 %) und 100 g (= 10.0 %); an destil. Wasser: 250 cbcm (= 25 %); 500 cbcm (= 50 %) und 1000 cbcm (= 100 %) (i. u. die Tabellen).

Wie schon bemerkt, konnten die Versuche nicht mit ein und demselben Harn angestellt werden, es mußten vielmehr 3 Proben zur Versuchsanstellung genommen werden, die alle nach den oben beschriebenen Methoden untersucht wurden.

Harn I wurde am 28. Februar 1889 im Laufe der Nachmittag's in der angegebenen Weise gesammelt. Wie die Analyse ergibt, hat derselbe nur einen geringen Gehalt an Trockensubstanz, was auf die damals herrschende niedrige Temperatur zurückzuführen ist.

Harn II wurde am 1. April 1889 zur Mittagszeit gesammelt und ergibt schon einen bedeutend höheren Trockengehalt.

Harn III gesammelt am 8. April 1889 am Nachmittag zeigt den höchsten Gehalt an Trockensubstanz, entsprechend der damals herrschenden warmen Witterung.

Im Allgemeinen weisen die 3 verschiedenen Proben in Bezug auf

ihre Zusammensetzung keine besonderen Verschiedenheiten auf, wenn dieselben auf die gleiche Trockensubstanz berechnet werden, nur der zur Mittagszeit aufgesammelte Harn II hat relativ den geringsten Gehalt an Na und Cl, was in den in der Tagesration aufgenommenen Kochsalzmengen seinen Grund haben muß.

Zusammensetzung von Harn I
specif. Gew. = 1.0233 bei 15° C.

Bestandtheile	in 1000 Thln. Harn sind enthalten	Berechneter Gehalt an Stickstoff in 1000 Thln.	Bestandtheile	Zusammen- segg d. Asche in 100 Thln.	in 1000 Thln. Harn sind enthalten
Wasser	957.245		Kohle	0.195	0.035
Trockensubstz.	42.755		Kieselsäure SiO ₂	0.215	0.038
Zusammensegg d. Trockensubstz.			Erdbphosphate	0.615	0.109
Asche	17.657		Kalk CaO	1.628	0.287
Harnstoff	19.555	9.126	Mangan-Oxyd- Oxydul Mn ₂ O ₄	0.136	0.024
Hippursäure	2.457	0.192	Magnesia MgO	2.751	0.486
Harnsäure	0.117	0.042	Natron Na ₂ O	22.899	4.043
Ammoniak	0.181	0.149	Kali K ₂ O	24.582	4.340
Nicht bestimmt. Rest (incl. CO ₂)	2.788		Kohlensäure CO ₂	4.980	0.879
			Chlor Cl	29.225	5.160
			Schwefelsäure SO ₃	16.625	2.935
			Phosphorsäure P ₂ O ₅	0.720	0.127
Summe der Trockensubstz. Gesamt-Stick- stoff (analyt.)	42.755 9.585	9.509	Summe	104.571	18.463
			für Cl in Ab- rechnung an O	6.593	1.164
			Summe	97.978	17.299

Zusammensetzung von Harn II
specif. Gew. = 1.0308 bei 15° C.

Bestandtheile	in 1000 Thln. Harn sind enthalten	Berechneter Gehalt an Stickstoff	Bestandtheile	Zusammen- segg d. Asche in 100 Thln.	in 1000 Thln. Harn sind enthalten
Wasser	945.624		Kohle	Spur	Spur
Trockensubstz.	54.376		SiO ₂	0.362	0.084
Zusammensegg d. Trockensubstz.			Erdbphosphat CaO	0.502	0.116
Asche	23.092		Mn ₂ O ₄	2.071	0.478
Harnstoff	23.051	10.758	MgO	0.121	0.028
Hippursäure	4.101	0.321	Na ₂ O	2.382	0.550
Harnsäure	0.140	0.050	K ₂ O	20.641	4.766
Ammoniak	0.156	0.129	CO ₂	23.399	5.403
Nicht bestimmte Bestandtheile (incl. CO ₂)	3.836		Cl	4.520	1.044
			SO ₃	39.190	9.050
			P ₂ O ₅	15.559	3.593
				0.365	0.084
Summe der Trockensubstanz Gesamt-Stick- stoff (analyt.)	54.376 11.400	10.958	Summe für Cl in Ab- rechnung an O	109.112 8.841	25.196 2.042
			Summe	100.271	23.054

Zusammensetzung von Harn III
specif. Gew. = 1.0328 bei 15° C.

Bestandtheile	in 1000 Thln. Harn sind enthalten	Berechneter Gehalt an Stickstoff	Bestandtheile	Zusammen- segg d. Asche in 100 Thln.	in 1000 Thln. Harn sind enthalten
Wasser	942.696		Kohle	0.406	0.094
Trockensubstanz	57.304		SiO ₂	0.604	0.140
Zusammensegg d. Trockensubstz.			Erdbphosphat CaO	0.744	0.172
Asche	23.120		Na ₂ O	1.942	0.449
Harnstoffe	25.637	11.965	Mn ₂ O ₄	0.132	0.031
Hippursäure	3.620	0.283	MgO	1.768	0.409
Harnsäure	0.170	0.061	Na ₂ O	24.002	5.549
Ammoniak	0.182	0.150	K ₂ O	24.040	5.558
Nicht bestimmte Bestandtheile (incl. CO ₂)	4.575		CO ₂	3.540	0.819
			Cl	32.275	7.462
			SO ₃	16.116	3.967
			P ₂ O ₅	0.425	0.098
Summe der Trockensubstz. Gesamt-Stick- stoff (analyt.)	57.304 13.133	12.459	Summe für Cl in Ab- rechnung an O	105.994 7.262	24.748 1.679
			Summe	98.732	23.069

Die hier niedergelegten Versuche lassen sich in zwei Gruppen scheiden:

1. Versuche über den Einfluß der verschiedenen Zusatzsubstanzen bei freiem Luftzutritt und bei gehindertem Luftzutritt auf die Gährung N-haltiger organischer Substanzen und auf den Zerfall derselben; wie auch im Anschluß daran ihr Einfluß auf den Stickstoffverlust im Allgemeinen, d. h. des Stickstoffs sowohl in gebundener, als auch in freier Form.

2. Versuche über den Verlust, den faule oder organische Substanzen an freiem Stickstoff erleiden, nach Zusatz verschiedener Conser-vierungsmittel.

Wenden wir uns zur Besprechung der ersten Versuchsreihe.

A. Ueber den Einfluß verschiedener Zusatzsubstanzen auf die Gährung organischer Substanz und den Verlust an Stickstoff.

Die Versuche sind geordnet nach den zur Verwendung gelangten Zusatzsubstanzen und ist in jeder Tabelle angegeben, welcher Harn zum betreffenden Versuche verwandt worden, in welcher Höhe der Zusatz erfolgt, die Dauer des Versuches und Verhalten der Versuchssubstanz während und besonders am Schluß derselben. Es folgen darauf die Angaben der Zusammensetzung der Substanzen am Schluß des Versuches nach Abzug der Zusatzsubstanzen, ferner die Berechnung auf die ursprüngliche Substanz, die Verluste in derselben, und die Verluste in Procenten des ursprünglichen Gehaltes. Den Schluß bilden die Angaben über die erfolgte Ammoniak-Bildung.

I. Versuche mit Zusatz von Superphosphat, angestellt mit Harn I.

A. Versuchsdauer 40 Tage.

1. Ein Liter Harn ohne Zusatz, Versuchsdauer 40 Tage, die Flüssigkeit wurde allmählig gelb trübe, es schied sich ein amorpher Niederschlag aus, am 22. Tage deutlicher NH_3 -Geruch, die Flüssigkeit wird klar rötlich, zum Schluß braunroth:

1021.10 g verdampften zu 746.33 g = 73.09 % von der ursprünglichen Substanz.

2. Ein Liter Harn mit 5 g Superphosphat, Versuchsdauer 40 Tage, anfangs gelb trübe, wurde die Flüssigkeit später braunroth. Die anfangs saure Reaction ging am 23. Tage in eine neutrale, am 36. in eine alkalische über, mit deutlichem Ammoniak-Geruch.

1026.10 g verdampften zu 708.50 g = 68.900 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslüssigkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thlen	Harnstoff in 1000 Thlen	Hippur-säure in 1000 Thlen	Ammoniak in 1000 Thlen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thlen	Bemerkungen
1.	45.885	5.037	2.122	6.031	8.183	Harnsäure nicht nachweisbar HNO_3 nicht gefunden.
2.	42.162	4.385	0.692	0.690	13.400	

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thlen	Harnstoff in 1000 Thlen	Hippur-säure in 1000 Thlen	Ammoniak in 1000 Thlen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thlen
1.	36.708	4.030	1.697	4.829	6.547
2.	29.077	3.024	0.477	0.476	9.034

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippur-säure	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
1.	1.881	0.133	3.997	6.547
2.	1.411	0.037	0.392	9.034

d) Verlust an N und an Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippur-säure-N	Ammoniak-N	Gesamt-Stickstoff	Trockensubstanz
1.	7.245	0.059	+ 3.848	3.038	6.047
2.	7.715	0.155	+ 0.243	0.551	13.678

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippur-säure-N	Gesamt-N	Trockensubstanz	NH_3 -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in 100 Theilen vorhanden
1.	79.39	30.73	31.70	14.15	40.15	61.05
2.	84.54	80.73	5.75	31.99	2.54	4.34

B. Versuchsdauer 55 Tage.

3. 1 Liter Harn ohne Zusatz, Verhalten wie 1., nur zum Schluß dunkelbraun.

1021.10 g Harn verdampften zu 566.18 g = 55.45 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 10 g Superphosphat, anfangs sauer, von röthlicher Farbe, später gelb trübe, zum Schluß dunkelbraun; vom 8. Tage bedeckt von einer opalisirenden Haut, am 25. Tage neutral, am 49. alkalisch.

1031.10 g verdampft zu 603.64 g = 58.14 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 20 g Superphosphat, rothbraun, zum Schluß etwas trübe, schwacher Honiggeruch, am 50. Tage neutral. Opalescenz.

1041.10 g verdampft zu 614.91 g = 58.26 % von der ursprünglichen Substanz.

6. 1 Liter Harn mit 30 g Superphosphat, rothbraun, Honiggeruch bis zum Schluß schwach sauer, Hippursäure Krystalle wenig verschwommen.

1051.10 gr verdampft zu 626.01 g = 58.37 % von der ursprünglichen Substanz.

7. 1 Liter Harn mit 40 g Superphosphat, bis zum Schluß klar rothbraun, wenig Opalescenz, Hippursäure Krystalle gut erhalten, Honiggeruch.

1061.10 g verdampft zu 643.80 g = 59.13 % von der ursprünglichen Substanz.

8. 1 Liter Harn mit 50 g Superphosphat; bis zum Schluß klar, goldbraun, mit starkem Honiggeruch; die völlig ausgebildete Hippursäure Krystalle von angenehmen Himbeergeruch (derselbe war auch denen von 6 und 7 in geringerem Maße eigenthümlich).

1061.10 g verdampft zu 663.48 g = 60.08 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslüssigkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Theilen	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
3.	40.599	1.355	1.751	3.735	4.744	Harnsäure und Salpetersäure nicht gefunden.
4.	49.293	1.910	2.956	3.290	16.729	
5.	51.808	1.566	2.788	0.845	12.377	
6.	51.965	1.682	3.672	0.860	17.100	
7.	51.109	1.781	3.666	0.544	16.055	
8.	50.970	1.880	3.934	0.715	16.813	

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Theilen	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen
3.	22.505	0.751	0.097	2.070	2.630
4.	28.759	1.114	1.725	1.920	9.760
5.	28.818	1.220	2.170	0.956	9.635
6.	30.658	0.992	2.166	0.507	10.088
7.	30.586	1.066	2.194	0.326	9.608
8.	31.083	1.147	2.400	0.436	10.257

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
3.	0.351	0.008	1.705	2.630
4.	0.520	0.135	1.581	9.760
5.	0.569	0.170	0.787	9.635
6.	0.463	0.169	0.418	10.088
7.	0.498	0.172	0.269	9.608
8.	0.535	0.188	0.359	10.257

d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N	Trockensubstanz
3.	8.785	0.184	+ 1.556	6.955	20.250
4.	8.606	0.057	+ 1.432	+ 0.175	13.996
5.	8.557	0.022	+ 0.638	+ 0.050	13.937
6.	8.663	0.023	+ 0.269	+ 0.503	12.097
7.	8.628	0.020	+ 0.120	+ 0.023	12.169
8.	8.591	0.004	+ 0.210	+ 0.732	11.672

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes und NH₃-Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	Trockensubstanz	NH ₃ -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH ₃ -N in Procenten des vorhandenen N
3.	96.26	95.83	72.56	47.36	16.23	64.83
4.	94.30	29.70	—	32.74	14.94	16.20
5.	93.77	11.46	—	32.60	6.66	8.17
6.	94.93	11.99	—	28.30	2.81	4.14
7.	94.54	10.42	—	28.46	1.25	2.80
8.	94.14	2.08	—	24.96	2.19	3.50

Resultate der Versuche mit Zusatz von Superphosphat.

Die Versuche mit Superphosphat, angestellt mit Harn I, umfaßten 8 Gefäße, 2 derselben mit je ein Liter Harn ohne Zusatz, die übrigen mit den in der Tabelle angegebenen Zusätzen.

Der Zusatz äußerte sich darin, daß die Flüssigkeiten mit steigendem Zusatz eine immer sauerere Reaction aufwiesen, beim Zusatz von 5 g (0.5 %) ging dieselbe am 36. Tage bei dem von 10 g (1.0 %) am 49. in eine alkalische über und entwickelten beide einen deutlichen Ammoniakgeruch, während die übrigen je nach ihrem Zusatz eine mehr oder weniger deutlich saure Reaction bis zum Schluß bewahrten. Während die Lösungen ohne Zusatz und die mit 0.5 % Zusatz anfangs eine starke Trübung aufwiesen, durch Bildung eines Sedimentes, das offenbar aus Zerfallproducten des Harnstoff's resp. der Hippursäure entstand und einen höheren N-Gehalt aufwies, als die darüber stehende Flüssigkeit (in einem Fall z. B. 5.385 % N gegen 4.361 %), blieben die übrigen Lösungen klar und hatten einen angenehmen Honig- oder fruchtartigen Geruch, der besonders beim Zusatz von 5 % sehr deutlich hervortrat. Die aus diesen Lösungen ausgefallten Krystalle der Hippursäure schienen völlig intact zu sein, eigenthümlich war der ihnen und der überstehenden salzsauren Lösung anhaftende angenehme, an Himbeeren erinnernde Geruch.

Wie die Verlustziffern ergeben, ist der Zerfall des Harnstoff's durch die Zusatzsubstanzen in keiner Weise aufgehalten worden; es sei hier bemerkt, daß Versuche, Harnstoff in reinem Zustande unter Zusatz einer Wasserlösung von Superphosphat zu titriren, sehr gute Resultate ergaben.

Hippursäure weist mit steigendem Zusatz stets geringere Verluste auf, ein Verlust von 2 % Hippursäure-Stickstoff fällt in die Versuchsfehler.

Der Verlust an Gesamt-Stickstoff ist überall geringer, als in den Lösungen ohne Zusatz, bei einem Zusatz von 1.0 % ist schon kein Verlust eingetreten, es findet vielmehr eher eine Zunahme statt, die wohl zum Theil auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, zum Theil darauf, daß die betreffenden Lösungen aus der sie umgebenden Luft Ammoniak absorbirt haben.

Was schließlich die Ammoniak-Bildung anlangt, so nimmt auch diese mit steigendem Zusatz ab, nur noch bei einem Zusatz von 2 % (Nr. 5) ließ sich eine etwas größere Menge nachweisen. Da die neugebildete Menge an Ammoniak in keinem Verhältniß zu dem viel bedeutenderen Zerfall des Harnstoff's steht, muß angenommen werden, daß sich aus dem Harnstoff eine durch Titration mit salpetersaurem

Quecksilberoxyd nicht nachweisbare Verbindung gebildet hat und zwar findet das seine Bestätigung in dem mit der Hippursäure und zwar unter derselben ausgechiedenen amorphen Masse von zäher flebriger Beschaffenheit, die in großer Menge nachgewiesen wurde und von der Hippursäure durch Auswaschen mit Alkohol, worin dieselbe unlöslich war, getrennt werden mußte.

Als Resultat aus dieser Versuchsreihe ergibt sich mithin, daß Superphosphat und zwar schon in geringen Mengen von 1 % an ein vorzügliches Conservierungsmittel ist und auch für die Praxis als verwendbar in Betracht gezogen werden muß, da dasselbe häufig neben dem Stalldünger zur Verwendung gelangt, (vorzüglich auf solchen Bodenarten, welche eine Phosphorsäuredüngung lohnen, wo es mithin einen doppelten Zweck, den der Conservierung des Stickstoffs und den der Phosphorsäuredüngung erfüllt).

II. Versuche mit Zusatz von Superphosphatgyps, angestellt mit Harn II.

A. Versuchsdauer 55 Tage.

1. 1 Liter Harn ohne Zusatz, anfangs gelblich, trübe, später rothbraun bis dunkelbraun, starker NH_3 -Geruch.

879.82 g verdampft zu 642.73 g = 73.18 % von der ursprünglichen Substanz.

2. 1 Liter Harn mit 5 g Superphosphatgyps, anfangs braun-gelb, später braun, NH_3 -Geruch, von Anfang an neutral, später alkalisch.

1035.82 g verdampft zu 773.77 g = 74.58 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 10 g Superphosphatgyps, etwas röthlich, trübe, später hellgelb, am 35. Tage schwache Schimmelbildung.

1040.82 g verdampft zu 764.62 g = 73.21 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 20 g Superphosphatgyps, röthlich gelb, anfangs etwas honigartiger Geruch; vom 33. Tage Schimmel.

1050.82 g verdampft zu 779.62 g = 73.69 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 30 g Superphosphatgyps, dunkler röthlich gelb, (Honiggeruch), sehr starke Schimmelbildung vom 25. Tage an.

1060.82 g verdampft zu 752.67 g = 70.11 % von der ursprünglichen Substanz.

6. 1 Liter Harn mit 40 g Superphosphatgyps, noch dunkler als voriger, (Honiggeruch), am 45. Tage vorübergehend etwas Schimmel.

1070.82 g verdampft zu 753.26 g = 69.20 % von der ursprünglichen Substanz.

7. 1 Liter Harn mit 50 g Superphosphatgyps, am Anfang schwach sauer, Honiggeruch; sehr starke Schimmelbildung (Schicht von 0.5–0.75 cm).

1080.82 g verdampft zu 788.20 g = 71.61 % von der ursprünglichen Substanz.

Bemerkung: Die mit Harn II und Harn III angestellten Versuche wurden am 30. resp. 25. Tage an einen Ort gebracht, der eine kühlere und feuchtere Temperatur hatte (ca. 8–10° C.) bis derselbe sich bei fortschreitender Jahreszeit zu der oben angegebenen Temperatur erwärmte. Aus diesem Umstande läßt sich wohl erklären, daß die mit beiden genannten Harnen angestellten Versuche im Durchschnitt weniger verdampft haben, als die mit Harn I im gleichen Zeitraume.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslüssigkeit.

Nr. des Versuches	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	Nicht nachweisbar.	1.340	6.758	6.326	Harnsäure und Salpetersäure nicht gefunden.
2.	Nicht nachweisbar.	1.100	10.873	13.501	
3.	2.211	0.618	0.391	13.796	
4.	2.265	0.807	0.385	15.209	
5.	4.875	0.765	0.246	16.211	
6.	6.933	0.634	0.276	16.323	
7.	6.121	0.558	0.216	16.428	

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

Nr. des Versuches	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	0	0.979	4.936	4.621	Hippursäure Kristalle unkenntlich. ein Theil erhalten. ziemlich gut erhalten.
2.	0	0.820	8.108	10.068	
3.	1.619	0.452	0.286	10.100	
4.	1.669	0.595	0.284	11.208	
5.	3.419	0.537	0.172	11.367	
6.	4.798	0.440	0.191	11.296	
7.	4.456	0.400	0.155	11.768	

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	in Harnstoff	in der Hippursäure	in Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
1.	0	0.077	4.065	4.621
2.	0	0.064	6.678	10.068
3.	0.756	0.035	0.236	10.100
4.	0.779	0.047	0.234	11.208
5.	1.596	0.042	0.142	11.367
6.	2.239	0.034	0.157	11.296
7.	2.080	0.031	0.128	11.768

d) Verlust an N in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N
1.	10.758	0.244	+ 3.936	6.779
2.	10.758	0.257	+ 6.549	1.332
3.	10.002	0.286	+ 0.107	1.300
4.	9.978	0.274	+ 0.105	0.192
5.	9.162	0.279	+ 0.013	0.033
6.	8.519	0.287	+ 0.028	0.104
7.	8.678	0.290	0	+ 0.368

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes und NH₃-Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	NH ₃ -N von 100 Thlen. Gesamt N neugebildet	NH ₃ -N in Procenten des vorhandenen N
1.	100.00	76.14	59.47	34.53	87.97
2.	100.00	80.06	11.96	57.45	66.32
3.	92.97	89.10	11.40	0.94	2.34
4.	92.75	85.36	1.69	0.92	2.09
5.	85.16	86.92	0.29	0.11	1.25
6.	79.19	89.41	0.91	0.25	1.40
7.	80.67	90.34	—	—	1.09

Die Versuche mit Superphosphatgyps wurden in derselben Weise wie vorige, jedoch ausschließlich mit Harn II angestellt. Außerlich wiesen dieselben nicht so günstige Verhältnisse auf, wie diejenigen mit Superphosphat, ergibt ja schon die Analyse, daß im Superphosphatgyps bedeutend weniger lösliche mithin active Säuren vorhanden sein müssen, als im Superphosphat.

Die Lösungen zeigten alle eine mehr oder weniger starke Trübung ausgenommen diejenigen mit 5 % Zusatz, ferner wiesen dieselben alle eine mehr oder weniger starke und andauernde Schimmelbildung auf,

am üppigsten trat dieselbe bei einem Zusatz von 5% auf, nachdem die anfangs schwach saure Reaction in eine alkalische übergegangen war. Auch trat der bei den vorigen Versuchen beobachtete Honiggeruch nur vorübergehend und viel schwächer auf.

Dem entsprechen auch zum Theil die am Schluß des Versuches erhaltenen Resultate.

Während Harnstoff, wie im vorigen Versuche eine starke Zersetzung erlitten hat, weist auch die Hippursäure große Verluste auf, obgleich dieselbe im Allgemeinen der Gährung viel besser widersteht.

Doch auch hier weist der Gesamt-Stickstoffgehalt im Vergleich zu der ohne Zusatz stehenden Lösung und mit steigendem Zusatz geringere Verluste auf, die beim Zusatz von 5% sogar überhaupt nicht stattgefunden haben.

Auch die Ammoniakbildung weist ähnliche Verhältnisse auf, wie die der vorigen Versuchsreihe; bei einem Zusatz von 0.5% erreicht dieselbe scheinbar noch größere Verhältnisse, als die in der Lösung ohne Zusatz, doch ist hier der bei weitem größere Verlust am Gesamt-Stickstoff mit in Betracht zu ziehen, der wohl zum größten Theil in Form von Ammoniak vor sich gegangen. Jedenfalls ergibt sich hieraus, daß durch einen schon sehr geringen Zusatz (von 0.5%) das Ammoniak-Bindungsvermögen sehr bedeutend gesteigert ist.

Im Allgemeinen hat sich auch Superphosphatgyps von dem Zusatz von 2% an sehr gut als Conservierungsmittel bewährt, und entspricht das völlig der um die Hälfte geringeren Menge an löslichen Säuren im Vergleich zum Superphosphat.

Diese Reihe wurde ferner dazu benutzt den Einfluß des freien Luftzutritts im Vergleich zum Luft Abschuß auf die Gährung zu prüfen, indem ein Theil der Gefäße (s. Tab. II B) luftdicht resp. lose verschlossen wurde, der andere unbedeckt der Gährung überlassen blieb.

NB. No. 6 mit Zusatz von 4% Superphosphatgyps wurde nach der von Dr. Morgen (s. a. a. O.) angegebenen Methode mit einer Vorlage, enthaltend titrirte Schwefelsäure zwecks Bestimmung des Verlustes an freiem Stickstoff, versehen.

B. Versuchsdauer 100 Tage.

1. 1 Liter Harn ohne Zusatz, unbedeckt, kastanienbraun, trübe, NH_3 -Geruch.

794.62 g Harn verdampft zu 414.61 g = 52.05% von der ursprünglichen Substanz.

2. 1 Liter Harn mit 5 g Superphosphatgyps; 45 Tage bedeckt, kastanienbraun, NH_3 -Geruch.

948.82 g verdampft zu 699.52 g = 73.588% von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 10 g Superphosphatgyps, unbedeckt, schwarzbraun, widerlich fauliger Geruch.

891.32 g verdampft zu 429.32 g = 48.17% von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 20 g Superphosphatgyps, lose bedeckt, 45 Tage, kastanienbraun, mit sehr starker Schimmelschicht.

893.82 g verdampft zu 646.81 g = 72.38% von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 30 g Superphosphatgyps, unbedeckt, schwarzbraun, NH_3 -Geruch.

896.32 g verdampft zu 472.39 g = 52.70% von der ursprünglichen Substanz.

6. 1 Liter Harn mit 40 g Superphosphatgyps, 45 Tage bedeckt, gelbbraun, mit sehr starker Schimmelschicht.

908.82 g verdampft zu 633.41 g = 69.71% von der ursprünglichen Substanz.

7. 1 Liter Harn mit 50 g Superphosphatgyps, unbedeckt, gelbbraun, widerlich stinkend, keine Neubildung von Schimmel.

920.82 g verdampft zu 474.89 g = 51.58% von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchsflüssigkeit. b) berechnet auf die ursprüngl. Subst.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Trockensubstanz in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1. unbedeckt	46.989	1.670	2.154	24.512	0.871	1.124	Harnstoff u. Hippursäure nicht nachweisbar
2. bedeckt	46.207	14.671	11.964	34.001	10.795	8.801	do.
3. unbedeckt	52.827	4.735	3.094	25.132	2.252	1.830	do. Spur Salpetersäure
4. lose bedeckt	42.042	8.887	9.696	30.202	6.375	6.956	do. keine Salpetersäure
5. unbedeckt	53.299	7.700	7.501	27.221	3.933	3.831	do. Spur Salpetersäure
6. bedeckt	53.212	14.554	16.431	36.273	9.921	11.200	do. Spur Hippursäure keine Salpetersäure
7. unbedeckt	56.578	7.711	9.048	27.599	3.785	4.414	do. Spur Hippursäure viel Salpetersäure.

c. aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Thln. d. Verlust an N u. Trocken-Substanz in 1000 Thln.

No. des Versuches	in Ammoniak	Gesamt-Stickstoff	Ammoniak-N	Gesamt-N	Trocken-Substanz
1. unbedeckt	0.717	1.124	+ 0.588	10.276	29.864
2. bedeckt	8.891	8.801	+ 8.762	2.599	20.375
3. unbedeckt	1.855	1.830	+ 1.726	9.570	29.244
4. losebedeckt	5.251	6.956	+ 5.122	4.444	24.174
5. unbedeckt	3.239	3.831	+ 3.110	7.569	27.155
6. bedeckt	8.171	11.200	+ 8.042	0.200	18.103
7. unbedeckt	3.117	4.414	+ 2.988	6.986	26.777

e. Verlust in Procenten des urspr. Gehaltes.

NH₃-Bildung.

No. des Versuches	Gesamt-N	Trocken-Substanz	NH ₃ -N v. 100 Thln Gesamt-N. neugebildet	NH ₃ -N in Procenten d. vorhandenen N	N-Verlust in 45 Tagen
1. unbedeckt	90.14	54.92	5.16	63.80	40.67
2. bedeckt	22.80	37.47	76.86	100.00	10.84
3. unbedeckt	83.95	53.78	15.14	100.00	72.55
4. losebedeckt	38.98	44.45	44.93	75.50	37.29
5. unbedeckt	66.40	49.94	27.63	84.55	66.11
6. bedeckt	1.76	33.29	70.54	72.96	0.85
7. unbedeckt	61.28	49.25	26.21	70.62	61.28

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, daß durch den Zusatz von Superphosphatgyps auf die Dauer ein Zerfall der stickstoffhaltigen Verbindungen nicht aufgehalten wird, nur bei einem Zusatz von 4% resp. 5% ließen sich Spuren von Hippursäure nachweisen, dagegen ist der größte Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergegangen. Der

Verlust an Gesamt-Stickstoff ist in geringem Maße durch einen erhöhten Zusatz vermindert worden, doch recht beträchtlich im Vergleich zu der Lösung ohne Zusatz.

Einen sehr erheblichen Einfluß hat der Abschluß der Luft auf die Gährung zur Folge gehabt.

Im Allgemeinen ist der Stickstoffverlust durch den Luftabschluß und zwar proportional der zugesetzten Menge an Superphosphatgyps eingeschränkt worden (der im Vergleich zu No. 2 = 0.5% Zusatz größere Verlust in No. 4 mit 2% Zusatz erklärt sich durch die lose Bedeckung des letzteren, wodurch ein wenn auch gehinderter Luftzutritt stattfand). Beachtenswerth ist ferner, daß in allen Gefäßen, die bedeckt gehalten wurden, eine mehr oder weniger üppige Bildung von Mucor-Arten stattfand, während in den unbedeckten keine Neubildung beobachtet wurde, vielmehr die schon vorhandenen Pilze verschwanden, während hier überall, wenn auch nicht quantitativ nachweisbare Mengen von Salpetersäure nachgewiesen werden konnten. Es ist dies eine Thatsache die mit den Beobachtungen von Schöffing, Müntz und Morgen (s. a. a. O.), C. v. Nägeli (s. die niederen Pilze, München 1877 S. 160) und And. übereinstimmt, daß Sauerstoff die Bildung von Salpetersäure begünstigt, während die Gegenwart von Schimmelpilzen eine erfolgreiche Thätigkeit der Spaltpilze ausschließt.

Salpetrige Säure konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

III. Versuch mit Gyps-Zusatz, angestellt mit Harn I.

Derselbe erfolgte in gleicher Weise wie bei den vorigen Versuchen.

Außerlich zeigten diese Versuchsschüssigkeiten ein viel ungünstigeres Aussehen als die vorigen, schon am 18. resp. 20. Tage trat alkalische Reaction und starke Ammoniak-Entwicklung ein. Alle Lösungen zeigten Trübung und besaßen einen unangenehmen, fauligen Geruch.

Die Verluste an Harnstoff sind ungefähr dieselben geblieben, wie bei den vorigen Versuchen, doch ist ein größerer Verlust an Hippursäure eingetreten, der mit zunehmenden Zusatz geringer wird, doch ließ die ausgefüllte Hippursäure, die einen ekelhaften Geruch verbreitete, durchaus keine Struktur erkennen, bildete vielmehr eine amorphe, theerartige, klebrige Masse, wenn dieselbe auch nur in ihren Alkohol löslichen Theilen als Hippursäure in Rechnung gebracht wurde, ist nicht ausgeschlossen, daß der Niederschlag überhaupt keine Hippursäure mehr enthält, sondern nur Fäulnißproducte derselben.

Die Ammoniakbildung scheint durch den Zusatz von Gyps eher

begünstigt zu sein, wenn man die Zahlen in Betracht zieht, die den Ammoniak-Stickstoff in Procenten des vorhandenen Stickstoffs angeben; doch ist das nicht der Fall, wenn man zugleich den Verlust am Gesamt-Stickstoff ins Auge faßt. Dieser nimmt direct proportional der wachsenden Zusatzmenge ab und zwar offenbar in Folge von Absorption des Ammoniaks. Diese erfolgt durch Umsatz des kohlensauren Ammoniaks und des schwefelsauren Kaltes zu schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk. Daß diese Umsehung stattgefunden, ergibt sich aus dem Umstande, daß die Wandungen der Gefäße je nach dem Zusatz mehr oder weniger dicht mit Krystallen von kohlensaurem Kalk besetzt waren, daß ferner auch der unlösliche am Boden befindliche Gyps zum größten Theil in kohlensaurem Kalk übergegangen war, nur beim Zusatz von 4 resp. 5% Gyps fand sich ein Kern von unzersehtem Gyps vor.

Diese Beobachtung erklärt auch die sich in Bezug auf Gyps als Conservierungsmittel so direct widersprechenden Ansichten (vgl. M. Müller a. a. O., Morgen a. a. O. u. And.). Danach ergibt sich, daß Gyps an und für sich die Gährung in keiner Weise beeinflusst, daß er jedoch in Folge oben genannter Umsehung wohl im Stande ist einen Stickstoff-Verlust in gewissem Grade aufzuheben und zwar proportional seiner durch Kohlensäure verdrängbaren Menge an Schwefelsäure.

A. Versuchsdauer 40 Tage.

1. Ein Liter Harn ohne Zusatz (s. Vers. I. 1) = 73.09% nicht verdampft.

2. 1 Liter Harn mit 10 g Gyps, gelb, später gelbroth am 16. Tage NH_3 -Entwicklung.

1031.10 g verdampft zu 734.60 g = 70.96% von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 30 g Gyps, gelbroth trübe, am 13. Tage NH_3 -Geruch.

1051.10 g verdampft zu 739.01 g = 69.435% von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Thln	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamtstickstoff	Bemerkungen
1.	45.885	5.037	2.122	6.031	8.183	Harnsäure u. Salpetersäure nicht gefunden
2.	39.744	4.654	2.400	7.310	10.231	do.
3.	40.501	3.941	1.460	9.184	11.550	do.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamtstickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	36.708	4.030	1.697	4.829	6.547	die Hippursäure Krystalle waren stark verschommen, stinkend.
2.	28.187	3.300	1.702	5.185	7.256	
3.	28.126	2.734	1.014	6.378	8.021	

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamtstickstoff
1.	1.881	0.133	3.997	6.547
2.	1.540	0.133	4.270	7.256
3.	1.276	0.080	5.253	8.021

d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N	Trockensubstanz
1.	7.245	0.059	+ 3.848	3.038	6.047
2.	7.586	0.059	+ 4.121	2.329	14.568
3.	7.850	0.112	+ 5.104	1.564	14.629

e) Verlust in Procenten des urspr. Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	Trockensubstanz	NH_3 -N von 100 Thln Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten d. vorhandenen N
1.	79.39	30.73	31.70	14.15	40.15	61.05
2.	83.12	30.73	24.30	34.08	42.99	58.85
3.	86.02	58.33	16.32	34.22	53.52	65.49

B. Versuchsdauer 55 Tage.

4. 1 Liter Harn ohne Zusatz (s. Verj. I, 3) = 55.45% nicht verdampft.

5. 1 Liter Harn mit 5 g Gyps gelb, später gelbroth, am 16. Tage NH_3 -Geruch.

1026.10 g verdampft zu 704.12 g = 68.47% von der ursprünglichen Substanz.

6. 1 Liter Harn mit 20 g Gyps, gelbroth, trübe, stinkend, am 14. Tage NH_3 -Geruch.

1041.10 g verdampft zu 631.83 g = 59.92% von der ursprünglichen Substanz.

7. 1 Liter Harn mit 50 g Gyps, gelbroth, sehr trübe und stinkend, am 14. Tage NH_3 -Geruch.

1061.10 g verdampft zu 633.45 g = 57.14% von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
4.	40.599	1.355	1.751	3.735	4.744	Harnsäure u. Salpetersäure nicht nachweisbar.
5.	36.621	1.816	1.750	3.930	4.800	do.
6.	44.920	1.684	2.810	8.239	9.763	do.
7.	50.432	0.370	3.161	14.035	12.454	Spur Salpetersäure.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
4.	22.505	0.751	0.097	2.070	2.630	b. Hippursäure Kristalle waren stark verschwommen und stinkend.
5.	25.085	1.724	1.651	3.708	4.530	
6.	26.904	1.010	1.684	4.940	5.850	do.
7.	28.818	0.211	1.807	8.200	7.116	do.

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
4.	0.351	0.008	1.705	2.630
5.	0.805	0.129	3.054	4.530
6.	0.471	0.132	4.069	5.850
7.	0.098	0.151	6.654	7.116

d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N	Trockensubstanz
4.	8.785	0.184	+ 1.556	6.955	20.250
5.	8.321	0.063	+ 2.905	5.055	17.672
6.	8.655	0.060	+ 3.920	3.735	15.851
7.	9.028	0.041	+ 6.505	2.469	13.937

e) Verlust in Procenten des urspr. Gehaltes und NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	Trockensubstanz	NH_3 -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH_3 in Procenten des vorhandenen N
4.	96.26	95.83	72.56	47.36	16.23	64.83
5.	91.18	32.81	52.74	41.33	30.31	67.42
6.	94.84	31.24	38.97	37.08	40.90	69.56
7.	98.86	21.86	25.76	32.60	67.87	93.58

NB. Das Gefäß mit einem Zusatz von 40 g Gyps, welches zugleich benutzt werden sollte den Verlust an freiem Stickstoff festzustellen, platzte in Folge des großen Unterschiedes in der Spannung, hervorgerufen durch die sich sehr fest an den Wandungen ansetzenden Krystalle von kohlensaurem Kalk, dasselbe Schicksal hatten zwei weitere Versuche mit einem Zusatz von 75 g resp. 100 g Gyps.

Wie ferner hieraus hervorgeht, braucht sich der Gyps nicht in Lösung zu befinden, was mit der Thatsache übereinstimmt, daß CO_2 selbst die scheinbar viel stärkere Kieselsäure aus den festen Verbindungen, wie sich dieselben allenthalben im Boden finden, zu verdrängen vermag.

IV. Versuche mit Kainit.

Der Zusatz erfolgte gleich dem in den vorigen Versuchen angegebenen Verhältnisse und wurde zum Versuche Harn I benutzt, außerdem erfolgte ein Zusatz von 75 g (7,5 %) und von 100 g (10,0 %) mit Harn III als Versuchssubstanz, um einen Einfluß bei gesteigertem Kainit-Zusatz auf die Gährung beobachten zu können.

Diese Versuchsreihe zeigte ein von den vorigen völlig verschiedenes Verhalten; sehr bald trat eine Dunkelfärbung der Massen ein, die vom 5.—6. Tage an völlig schwarz und undurchsichtig waren; am 20. resp. 25. Tage machte sich ein sehr plötzlich und intensiv auftretender Ammoniak-Geruch bemerkbar.

Die Untersuchung ergab einen hohen Verlust an Harnstoff, der überall ziemlich gleich zu sein scheint, desgleichen war der Verlust an Hippursäure recht beträchtlich und die als solche ausgefällten Massen völlig strukturlos, von widerlichem, leimartigem Geruch und theerähnlicher Beschaffenheit, so daß in denselben wohl schon in Zersetzung begriffene Hippursäurekrystalle vorlagen.

Proportional dem steigenden Zusatz hat sich der Verlust an Gesamt-Stickstoff verringert, weshalb der Zusatz um 7,5 % und 10,0 % gesteigert wurde, um festzustellen, ob derselbe genügt einen Verlust völlig zu vermeiden. Beachtenswerth ist, daß dabei die Ammoniakbildung mit dem steigenden Zusatz sich nicht nur nicht verringert, sondern im Gegentheil gesteigert hat, obgleich die Gährung verbunden mit Ammoniak-Bildung mit steigendem Zusatz später eintrat. No. 9 mit 7,5 % Zusatz wurde bedeckt der Gährung überlassen, um den Verlust an freiem N bestimmen zu können.

A. Versuchsdauer 55 Tage.

Versuche angestellt mit Harn I von 1—7 und mit Harn III von 8—10.

1. 1 Liter Harn I ohne Zusatz (s. Vers. I, 3) = 55,45 % Rückstand.

2. 1 Liter Harn mit 5 g Kainit, schwarz vom 5. Tage an, trübe am 22. Tage, Harngeruch.

1026,10 g verdampft zu 663,39 g = 64,48 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 10 g Kainit, Verhalten ebenso wie 2.

1031,10 g verdampft zu 688,84 g = 66,48 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 20 g Kainit, Verhalten ebenso, stärkerer NH_3 -Geruch.

1041,10 g verdampft zu 676,49 g = 64,29 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 30 g Kainit, Verhalten ebenso, undurchsichtiger.

1051,10 g verdampft zu 688,73 g = 64,51 % von der ursprünglichen Substanz.

6. 1 Liter Harn mit 40 g Kainit, Verhalten ebenso, NH_3 -Geruch früher.

1061,10 g verdampft zu 696,16 g = 65,24 % von der ursprünglichen Substanz.

7. 1 Liter Harn mit 50 g Kainit, Verhalten ebenso.

1071,10 g verdampft zu 711,62 g = 65,77 % von der ursprünglichen Substanz.

8. 1,1 Liter Harn III ohne Zusatz, dunkelgelb, stinkend.

1136,20 g verdampft zu 867,12 g = 76,32 % von der ursprünglichen Substanz.

9. 1,1 Liter Harn mit 75 g Kainit, bedeckt, dunkelbraun, sehr starker NH_3 -Geruch.

1211,20 g verdampft zu 1188,62 g = 98,14 % von der ursprünglichen Substanz.

10. 1,1 Liter Harn mit 100 g Kainit, dunkelbraun, schwacher NH_3 -Geruch.

1236,20 g verdampft zu 1031,49 g = 83,44 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Theilen	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamtstickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	40.599	1.355	1.751	3.735	4.744	Harnsäure u. Salpetersäure nicht nachweisbar.
2.	35.559	1.432	2.672	3.644	5.310	do.
3.	35.179	1.105	2.460	3.639	5.450	do.
4.	36.736	1.100	2.314	5.598	5.867	do.
5.	36.955	1.087	2.209	5.131	6.802	do.
6.	38.912	1.051	2.060	5.321	8.333	do.
7.	39.300	1.018	1.960	8.413	10.358	do.
8.	—	nicht nachweisbar	2.737	8.474	7.779	do.
9.	—	do.	0.865	13.791	12.680	do.
10.	—	4.330	1.765	2.381	15.935	do.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamtstickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	22.505	0.751	0.097	2.070	2.630	Hippursäure Kristalle nicht kenntl., v. unangenehm stinkendem Geruch
2.	22.986	0.903	1.727	2.356	3.432	
3.	22.814	0.740	1.643	2.431	3.653	do.
4.	23.855	0.715	1.503	3.637	3.812	do.
5.	24.154	0.711	1.087	3.356	4.449	do.
6.	25.533	0.689	1.352	3.492	5.470	do.
7.	26.110	0.635	1.223	5.252	6.466	do.
8.	—	—	2.090	6.470	5.939	do.
9.	—	—	0.849	13.534	12.444	do.
10.	—	3.611	1.472	1.990	13.290	do.

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamtstickstoff
1.	0.351	0.008	1.705	2.630
2.	0.422	0.135	1.941	3.432
3.	0.345	0.129	2.002	3.476
4.	0.334	0.118	2.996	3.812
5.	0.332	0.085	2.764	4.449
6.	0.322	0.106	2.876	5.470
7.	0.296	0.096	4.326	6.466
8.	—	0.163	5.329	5.939
9.	—	0.066	11.147	12.444
bedekt 10.	1.685	0.115	1.639	13.290

d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N.	Hippursäure-N.	Ammoniak-N.	Gesamt-N.	Trockensubstanz.
1.	8.785	0.184	+ 1.556	6.955	20.250
2.	8.704	0.047	+ 1.792	6.153	19.769
3.	8.781	0.063	+ 1.853	6.109	19.941
4.	8.792	0.074	+ 2.847	5.773	18.900
5.	8.794	0.107	+ 2.615	5.136	18.601
6.	8.804	0.086	+ 2.727	3.915	17.222
7.	8.830	0.096	+ 4.177	3.119	16.645
8.	11.965	0.120	+ 5.179	7.194	—
9.	11.965	0.217	+ 10.997	0.689	—
bedekt 10.	10.280	0.168	+ 1.489	0	—

e) Verlust in Procenten des urspr. Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N.	Hippursäure-N.	Gesamt-N.	Trockensubstanz	NH_3 -N von 100 Thln. Gesamt-N neugebildet.	NH_3 -N in Procenten d. vorhandenen N.
1.	96.26	95.83	72.56	47.36	16.23	64.83
2.	95.38	24.48	63.15	46.24	18.70	56.60
3.	96.22	32.81	63.74	46.64	19.33	57.63
4.	96.34	38.54	60.23	44.25	29.70	78.60
5.	96.36	55.73	53.58	43.50	27.28	62.13
6.	96.47	45.00	40.82	40.29	28.45	52.60
7.	96.76	50.00	32.54	38.94	43.58	66.90
8.	100.00	42.40	54.78	—	39.44	89.79
9.	100.00	76.70	5.25	—	83.74	89.58
bedekt 10.	85.90	59.37	—	—	11.35	12.33

Obgleich in No. 9 eine sehr heftige Gährung vor sich gegangen sein muß, wie die großen Mengen von neugebildetem Ammoniak beweisen, ist der Verlust ein nur geringer, bei einem Zusatz von 10.0% Kainit hört er völlig auf.

Die beiden letzteren Versuchsobjecte wurden einer weiteren Gährung überlassen, nachdem sie luftdicht verschlossen waren, um den weiteren Verlauf studiren zu können (s. B. 8, 9 u. 10).

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, hat die Gährung einen weniger heftigen Verlauf genommen, als bei ungehindertem Luftzutritt.

Harnstoff und Hippursäure ließen sich quantitativ nicht mehr bestimmen, der Gesamtverlust an Stickstoff nimmt mit steigender Zusatzmenge ab, ist aber in dieser Periode (s. N-Verlust in 30 Tagen) gleichmäßig viel höher als der in No. 8, welches keinen Zusatz erhalten hatte.

B. Versuchsdauer 85 Tage, Versuche angestellt mit Harn III.

8. 1.1 Liter Harn ohne Zusatz, bedeckt, 30 Tage, braungelb, starker NH_3 -Geruch.

983.21 g verdampft zu 672.63 g = 67.29% von der ursprünglichen Substanz.

9. 1.1 Liter Harn mit 75 g Kainit, 30 Tage bedeckt, dunkelbraun, starker NH_3 -Geruch.

1189.21 g verdampft zu 1156.11 g = 97.22% von der ursprünglichen Substanz.

10. 1.1 Liter Harn mit 100 g Kainit, 30 Tage bedeckt, schwarzbraun, NH_3 -Geruch.

1189.23 g verdampft zu 1004.09 g = 84.27% von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit. b) berechnet auf die ursprüngl. Substanz.

No. des Versuches	Trocken-Substanz in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Trocken-Substanz in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
8. bed.	40.217	6.456	7.638	27.433	4.404	5.210	Hippursäure Spuren keine Salpetersäure.
9. bed.	36.333	11.329	10.602	35.241	10.980	10.283	keine Hippursäure do.
10. bed.	44.645	9.901	13.140	37.050	8.051	10.905	Hippursäure Spuren do.

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen. d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Ammoniak.	Gesamt-Stickstoff.	Ammoniak-N.	Gesamt-N.	Trockensubstanz.
8.	3.627	5.210	+ 3.477	7.923	29.871
9.	9.043	10.283	+ 8.893	2.850	22.063
10.	6.631	10.905	+ 6.481	2.228	20.254

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches.	Gesamt-N.	Trockensubstanz.	NH_3 -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet.	NH_3 -N in Procenten d. vorhandenen N.	N-Verlust in 30 Tagen.
8.	60.33	52.13	26.48	69.42	5.55
9.	21.70	38.50	67.71	87.94	16.45
10.	16.96	35.34	49.35	60.81	16.96

Aus diesen Versuchen ergibt sich mithin, daß, wie Soldefleiß und andere, nachgewiesen, Kainit conservirend wirkt, indem er eine Gährung der organischen Substanzen zu verhindern im Stande ist. Kommen jedoch die Gährungserreger zur Wirkung, so entwickeln sie eine viel regere Thätigkeit, als wenn sie ungehindert gleichmäßig zur Wirkung kommen. Es deckt sich diese Beobachtung mit der Thatfache, daß z. B. eingepöckeltes Fleisch sich sehr gut conservirt, aber einmal in Fäulniß gerathen, außerordentlich rasch und vollständig zerfällt wird.

Da es von Interesse schien zu constatiren, welche Verbindungen im Kainit die conservirende Wirkung ausüben, wurden Parallelversuche mit Zusatz von Kochsalz und Chlorkalium angestellt. Schwefelsaure Salze kamen nicht zur Verwendung, weil auf das Verhalten derselben aus den Versuchen mit Gyps geschlossen werden durfte, daß sie auch im Kainit ähnlich wirken müssen, insbesondere, da sich auch hier gezeigt hatte, daß die Kainit enthaltenden Lösungen viel mehr Ammoniak, und zwar in steigender Progression entsprechend ihrem Zusatz zu absorbiren vermochten, als die betreffenden Lösungen ohne Zusatz.

V. und VI. Versuche mit Zusatz von Chlornatrium und Chlorkalium angestellt mit Harn III.

A. Versuchsdauer 55 Tage.

1. 1.1 Liter Harn ohne Zusatz (s. Vers. IV, A. 8) = 76.32% Rückstand.

2. 1.1 Liter Harn mit 50 g Chlornatrium, dunkelrothbraun, Harngeruch.

1186.20 g verdampft zu 985.49 g = 82.34 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1.1 Liter Harn mit 50 g Chlorkalium, rothbraun, Harngeruch.

1186.20 g verdampft zu 993.88 g = 83.07 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslösung.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Thln	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamtstickstoff in 1000 Thln	Bemerkungen.
1.	—	—	2.737	8.474	7.779	Harnsäure u. Salpetersäure nicht gefunden. do. do.
2.	—	1.275	1.847	2.558	15.911	
3.	—	1.203	1.800	2.620	15.841	

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Thln	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamtstickstoff in 1000 Thln	Bemerkungen.
1.	—	—	2.090	6.470	5.939	Hippursäure Kristalle nicht kenntlich v. widerlich. Geruch. do. do.
2.	—	1.059	1.534	2.125	13.215	
3.	—	1.009	1.509	2.196	13.287	

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamtstickstoff
1.	—	0.163	5.329	5.939
2.	0.494	0.120	1.627	13.215
3.	0.471	0.118	1.809	13.287

d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff N	Hippursäure N	Ammoniak N	Gesamt N	Trockensubstanz
1.	11.965	0.120	+ 5.179	7.194	—
2.	11.471	0.163	+ 1.477	—	—
3.	11.494	0.165	+ 1.659	—	—

e) Verlust in Procenten der ursprüngl. Substz. NH₃-Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff N	Hippursäure N	Gesamt N	Trockensubstanz	NH ₃ -N aus 100 Thln Gesamt-N neugebildet	NH ₃ -N in Procenten d. vorhandenen N
1.	100.00	42.40	54.78	—	39.44	89.79
2.	95.90	57.67	0	—	11.25	13.07
3.	96.06	58.39	0	—	12.63	13.61

Außerlich unterschieden sich die Lösungen mit NaCl und KCl-Zusatz von derjenigen ohne Zusatz durch eine bedeutend dunklere Färbung, wenn dieselbe auch nicht so intensiv war, wie bei Zusatz von Kainit. Ein Ammoniakgeruch war auch am Schluß des Versuches nicht zu bemerken.

Harnstoff weist die bekannten Verhältnisse auf, Hippursäure verhielt sich ähnlich den bei Zusatz von Kainit erhaltenen Massen, doch war der Geruch weniger widerlich.

Ein Verlust an Gesamtstickstoff war nicht eingetreten, Ammoniak nur in geringen und annähernd gleichen Mengen gebildet.

Theils um den Verlust an freiem Stickstoff, theils um den Einfluß des Luftabflusses auf die Gährung festzustellen, wurden obige Lösungen bedeckt der weiteren Gährung überlassen.

B. Versuchsdauer 85 Tage.

1. 1.1 Liter Harn ohne Zusatz (j. Vers. IV B. 8) = 67.29 % Rückstand.

2. 1.1 Liter Harn mit 50 g Chlornatrium, 30 Tage bedeckt, dunkelbraun, schwacher NH₃-Geruch.

1091.71 g verdampft zu 901.01 g = 82.17 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1.1 Liter Harn mit 50 g Chlorkalium, 30 Tage bedeckt, dunkelbraun, schwacher NH₃-Geruch.

1094.22 g verdampft zu 919.49 g = 82.48 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslösung. b) berechnet auf die ursprüngl. Subst.

No. des Versuches	Trocken- substanz in 1000 Theilen	Ammo- niak in 1000 Theilen	Gesamt- Stickstoff in 1000 Theilen	Trocken- substanz in 1000 Theilen	Ammo- niak in 1000 Theilen	Gesamt- Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	40.217	6.456	7.638	27.433	4.404	5.210	Harnstoff nicht nachweisbar, Hippursäure Spuren, keine Salpetersäure.
2.	40.059	2.944	13.673	36.955	2.716	12.617	do.
3.	43.477	8.552	13.268	36.201	7.121	11.047	do.

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen. d) Verlust an N u. Trocken-
substanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Am- moniak	Gesamt- Stickstoff	Ammo- niak-N	Gesamt- N	Trocken- substanz
1.	3.627	5.210	+ 3.477	7.923	29.871
2.	2.237	12.617	+ 2.087	0.516	20.349
3.	5.865	11.047	+ 5.715	2.086	21.103

e) Verlust in Procenten d. ursprünglichen Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Gesamt- N	Trocken- substanz	NH_3 -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten d. vorhandenen N	N-Verlust in 30 Tagen
1.	60.33	52.13	26.48	69.42	5.55
2.	3.93	35.51	15.90	17.73	3.93
3.	15.90	36.83	43.52	53.09	15.90

Während sich in der vorigen Versuchsperiode die beiden Zusatzsubstanzen in ihrer Wirkung ziemlich gleich verhalten hatten, zeigen sie nach längerer Einwirkung der Gährungserreger eine große Verschiedenheit.

Chlornatrium hat sich als Conservierungsmittel sehr gut bewährt, der Verlust an Gesamt-Stickstoff ist nur gering auch in der zweiten Periode an und für sich geringer, als derjenige, wo kein Zusatz erfolgt.

Chlorcalcium dagegen zeigt neben einer viel stärkeren Ammoniak-

bildung auch viel größere Verluste als Chlornatrium-Zusatz, derselbe ist in der letzten Periode vor Allem bedeutend höher als der der Lösung ohne Zusatz in der gleichen Periode, weist mithin ein ähnliches Verhalten wie Kaimit auf.

VII. Versuche mit Anwendung von Thomasschlacke.

Wie erwähnt, wurden hier größere Abstände in der Menge der Zusatzsubstanz eingehalten, weil wegen der geringen Löslichkeit bei enger begrenzter Zusatzmenge Differenzen in Bezug auf den Einfluß auf Gährung und Stickstoffverlust nicht zu erwarten waren.

Ähnlich den Lösungen mit Kaimitzusatz färbten sich auch hier die Versuchslösungen rasch dunkel und wurden zuletzt nach wenig Tagen völlig schwarz. Ein principieller Unterschied im Vergleich zu den erwähnten Versuchsreihen machte sich insofern geltend, daß die Gährung offenbar schon viel früher, am 10.—12. Tage eintrat, und wenn aus dem sich entwickelnden Ammoniakgeruch geschlossen werden durfte, einen raschen und gleichmäßigen Verlauf nahm.

Wie aus der Zusammensetzung am Schluß des Versuches hervorgeht, hat in der verhältnißmäßig kurzen Zeit eine starke Färbung stattgefunden. Harnstoff ließ sich nur in Spuren nachweisen, Hippursäure bildete eine amorphe, offenbar in Färbung begriffene Masse. Ein großer Theil des vorhandenen Stickstoffs war in Form von Ammoniak vorhanden, und der Verlust an Gesamt-Stickstoff im Vergleich zur Lösung ohne Zusatz ein sehr beträchtlicher, jedoch mit steigendem Zusatz sich vermindender.

A. Versuchsdauer 30 Tage; Versuche angestellt mit Harn II.

1. 1 Liter Harn ohne Zusatz, erst gelb trübe, später röthlich gelb, starker NH_3 -Geruch.

1030.82 g verdampft zu 793.76 g = 77.01 % von der ursprünglichen Substanz.

2. 1 Liter Harn mit 10 g Thomasschlacke, am 7. Tage schwarz, am 10. starker NH_3 -Geruch.

1040.82 g verdampft zu 789.14 g = 75.59 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 50 g Thomasschlacke, Verhalten wie voriges.

1080.82 g verdampft zu 853.75 g = 77.97 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 100 g Thomasschlacke, Verhalten wie voriges.

1130.82 g verdampft zu 895.94 g = 77.22 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 150 g Thomasschlacke, Verhalten wie voriges.
1180.82 g verdampft zu 739.29 g = 66.85 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	0.556	1.220	10.483	11.817	Harnsäure und Salpetersäure nicht nachweisbar.
2.	Spur	0.673	8.529	8.761	do.
3.	Spur	0.715	7.827	8.827	do.
4.	Spur	0.861	7.257	9.976	do.
5.	Spur	1.889	6.816	10.096	do.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen
1.	0.430	0.940	8.070	9.097	Hippursäure Kristalle stinkend, unkenntlich.
2.	Spur	0.509	6.442	6.617	
3.	Spur	0.557	6.101	6.880	do.
4.	Spur	0.664	5.600	7.698	do.
5.	Spur	1.354	4.886	7.237	do.

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
1.	0.201	0.074	6.647	9.097
2.	Spur	0.040	5.306	6.617
3.	—	0.044	5.025	6.880
4.	—	0.052	4.612	7.698
5.	—	0.106	4.024	7.237

d) Verlust an N in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N
1.	10.557	0.247	+ 6.518	2.303
2.	10.758	0.281	+ 5.177	4.783
3.	10.758	0.277	+ 4.896	4.520
4.	10.758	0.269	+ 4.483	3.702
5.	10.758	0.215	+ 3.895	4.163

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes und NH₃-Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	NH ₃ -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH ₃ -N in Procenten des vorhandenen N
1.	98.13	76.95	20.20	57.18	73.07
2.	100.00	87.54	41.96	45.41	80.19
3.	100.00	86.30	39.65	42.95	73.04
4.	100.00	83.80	32.48	39.32	59.91
5.	100.00	66.98	36.52	34.17	55.60

B. Versuchsdauer 60 Tage.

1. 1 Liter Harn ohne Zusatz, (Versuchsdauer 55 Tage), schwarzbraun, NH₃-Geruch.

879.82 g verdampft zu 642.73 g = 73.18 % von der ursprünglichen Substanz.

2. 1 Liter Harn mit 10 g Thomasschlacke, schwacher NH₃-Geruch.
888.33 g verdampft zu 593.74 g = 66.73 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 50 g Thomasschlacke, schwacher NH₃-Geruch.
934.24 g verdampft zu 660.11 g = 68.99 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 100 g Thomasschlacke, schwacher NH₃-Geruch.
981.31 g verdampft zu 698.59 g = 67.92 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 150 g Thomasschlacke, schwacher NH₃-Geruch.
1016.27 g verdampft zu 744.71 g = 68.66 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslösung. b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen
1.	6.758	6.326	Hippursäure (f. Verf. II A I).	4.936	4.621
2.	2.931	3.048	Spur Salpetersäure, keine Hippursäure.	1.948	2.025
3.	2.187	2.552	do.	1.508	1.760
4.	2.033	2.346	do.	1.381	1.594
5.	1.405	2.328	do.	0.884	1.464

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen. d) Verlust an N in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff	Ammoniak-N	Gesamt-N
1.	4.065	4.621	+ 3.936	6.779
2.	1.604	2.025	+ 1.475	9.375
3.	1.242	1.760	+ 1.113	9.640
4.	1.137	1.594	+ 1.008	9.806
5.	0.728	1.464	+ 0.599	9.936

e) Verlust in Procenten des urspr. Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Gesamt-N	NH_3 -N von 100 Thlen. Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten des vorhandenen N	N-Verlust in 30 Tagen
1.	59.47	34.53	87.97	39.27
2.	82.24	12.94	79.21	40.28
3.	84.56	9.77	70.53	44.91
4.	86.02	8.84	71.33	53.54
5.	87.16	5.26	49.72	50.36

Der Versuch in derselben Weise, wie in der ersten Periode fortgesetzt, zeigte eine fortdauernd starke Ammoniak-Entwicklung, die sich nur zum Schluß dieser Periode verminderte.

Die Untersuchung ergibt einen sehr hohen Stickstoffverlust, der weit höher ist, als bei allen anderen Versuchsreihen in derselben Zeit, auch bei Weitem den übertrifft, den die Substanz ohne Zusatz erlitten hat. In umgekehrtem Verhältnis, als in der ersten Periode scheint die

Gährung durch einen erhöhten Zusatz gesteigert worden zu sein, im Großen und Ganzen weisen die einzelnen Gefäße eine ziemlich gleiche Abnahme am Schluß der Versuchsperiode auf.

Die Ammoniakbildung scheint ebenfalls in allen ziemlich gleichmäßig verlaufen zu sein, nur beim Zusatz von 15 % Thomasschlacke zeigte sich weniger Ammoniak, hier schien dagegen eine stärkere Salpetersäure-Bildung vor sich gegangen zu sein; salpetrige Säure war in keinem Falle nachweisbar.

Der Versuch wurde fortgesetzt, indem die ganze Reihe bei Luftabschluß der Gährung überlassen wurde.

C. Versuchsdauer 90 Tage.

1. 1 Liter Harn ohne Zuthat (Versuchsdauer 100 Tage) (f. Verf. II B. I). = 52.05 % Rückstand.

2. 1 Liter Harn mit 10 g Thomasschlacke, Harngeruch, bedeckt 30 Tage.

869.25 g verdampft zu 578.72 g = 66.19 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 50 g Thomasschlacke, Harngeruch, 30 Tage bedeckt.

918.27 g verdampft zu 635.58 g = 67.44 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn mit 100 g Thomasschlacke, Harngeruch, 30 Tage bedeckt.

963.22 g verdampft zu 673.37 g = 66.42 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1 Liter Harn mit 150 g Thomasschlacke, Harngeruch, 30 Tage bedeckt.

996.72 g verdampft zu 723.61 g = 67.75 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslösung. b) berechnet auf die urspr. Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Ammoniak in 1000 Thln	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thln	Trockensubstanz in 1000 Thln	Ammoniak in 1000 Thln	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thln	Bemerkungen
1.	46.989	1.670	2.154	24.512	0.871	1.124	
2.	38.881	2.594	2.255	25.732	1.717	1.492	
3.	36.378	2.366	1.963	24.951	1.623	1.346	Spur Salpetersäure.
4.	37.173	2.602	2.181	25.110	1.758	1.474	do.
5.	40.093	1.321	1.127	24.801	0.817	0.697	do.

c) aus berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen. d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff	Ammoniak-N	Gesamt-N	Trockensubstanz
1.	0.717	1.124	+ 0.588	10.276	29.864
2.	1.414	1.492	+ 1.285	9.908	28.644
3.	1.337	1.346	+ 1.208	10.054	29.425
4.	1.448	1.474	+ 1.319	9.926	29.266
5.	0.673	0.697	+ 0.554	10.703	29.575

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Gesamt-N	Trockensubstanz	NH_3 -N in 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten des vorhandenen N	N-Verlust in 30 Tagen	N-Verlust in 60 Tagen
1.	90.14	54.92	5.16	63.80	40.67 (in 45 Tagen)	69.94
2.	86.91	52.49	11.27	94.80	4.67	44.95
3.	88.19	54.12	10.60	99.33	3.63	49.54
4.	87.07	53.83	11.57	97.70	1.05	54.59
5.	93.89	54.40	4.68	96.56	6.72	57.37

Auch in dieser Periode fand ein Verlust statt, doch im Vergleich zu dem bei freiem Luftzutritt in No. 1 ein sehr geringer, am stärksten äußerte er sich beim Zusatz von 15 % (No. 5), wo auch jetzt verhältnißmäßig die größten Mengen an Salpetersäure nachgewiesen wurden, doch hatte dieselbe in allen Gefäßen abgenommen, soviel sich durch den Augenschein darüber urtheilen läßt. Betrachtet man dagegen die Mengen Stickstoff, die vom vorhandenen Stickstoff in Form von Ammoniak nachgewiesen wurden, so scheint jene Angabe bestätigt zu werden.

Als Resultat ergibt sich aus diesen Versuchen, daß Thomasschlacke in keiner Weise geeignet ist als Conservierungsmittel empfohlen zu werden, dieselbe veranlaßt im Gegentheil sehr starke Stickstoffverluste, ohne irgendwie in hervorragender Weise die Bildung von Salpetersäure zu begünstigen. (Die in den Lösungen enthaltenen Mengen konnten in keinem Falle quantitativ bestimmt werden.) Auch hier ließ sich eine vorübergehende Bildung salpetriger Säure nirgends nachweisen.

Von Interesse wäre es zu beobachten, wie ein Zusatz von Thomasschlacke im Vergleich zu demjenigen von kohlen-saurem oder Aetz-Kalk wirkt, denn auch hier zeigte sich, wie beim Gypszusatz, eine sehr starke Umsetzung der Kalkverbindungen mit dem kohlen-sauren Ammoniak,

die obersten Schichten des Thomasmehles bestanden am Schluß des Versuches aus sehr festem kohlen-saurem Kalk, bei Zusatz von 10 g Thomasschlacke bestand die ganze Masse aus festen Krystallen kohlen-sauren Kalkes, bei Zusatz von 50 g waren nur noch geringe Mengen von Thomasmehl am Grunde des Gefäßes vorhanden. Daraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß Thomasschlacke besser conservirend wirken muß, als andere Kalksalze, weil bei der Umsetzung, wenn auch langsam und unvollkommen Phosphorsäure frei wird, die Ammoniak-absorbirend wirkt. Da, wie aus den Versuchen erhellt, der Stickstoffverlust bei Zusatz von Thomasschlacke ein sehr hoher ist, sind andere Kalksalze, wie sie von einigen Autoren empfohlen werden als Conservierungsmittel, noch sorgfältiger als Thomasschlacke für diesen Zweck zu vermeiden.

VIII. Versuche mit Zusatz von Torfmull, angestellt mit Harn III.

A. Versuchsdauer 21 Tage.

1. 1.1 Liter Harn ohne Zusatz, anfangs trübe, später klar gelb. 1136.20 g verdampft zu 906.36 g = 79.77 % von der ursprünglichen Substanz.
2. 1.1 Liter Harn mit 5 g Torf, Verhalten wie 1., starker NH_3 -Geruch. 1141.20 g verdampft zu 928.16 g = 81.26 % von der ursprünglichen Substanz.
3. 1.1 Liter Harn mit 25 g Torf, dunkelgelb, NH_3 -Geruch. 1161.20 g verdampft zu 857.85 g = 73.30 % von der ursprünglichen Substanz.
4. 1.1 Liter Harn mit 50 g Torf, bedeckt, am 17. Tage Schimmel, schwarz. 1186.20 g verdampft zu 1180.00 g = 99.45 % von der ursprünglichen Substanz.
5. 1.1 Liter Harn mit 75 g Torf, dicker Brei; starker NH_3 -Geruch; etwas Schimmel. 1211.20 g verdampft zu 966.08 g = 78.43 % von der ursprünglichen Substanz.
6. 1.1 Liter Harn mit 100 g Torf, alles aufgeflogen, locker, wenig NH_3 -Geruch. 1236.20 g verdampft zu 1003.88 g = 79.59 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen.
1.	8.367	0.776	5.877	15.065	Salpetersäure nicht nachweisbar.
2.	Spur	2.290	9.873	10.099	do.
3.	Spur	1.876	7.918	10.807	do.
4.	—	—	15.018	12.656	do. bezgl. Harnsäure und Hippursäure.
5.	—	—	13.088	14.897	do.
6.	—	—	12.115	10.960	do.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Ursprünglich vorhandener N-Gehalt
1.	6.674	0.619	4.687	12.014	13.133
2.	Spur	1.860	8.020	8.204	13.133
3.	Spur	1.417	5.930	8.162	13.133
4.	—	—	14.943	12.593	12.890
5.	—	—	10.437	11.880	12.778
6.	—	—	9.841	8.903	12.666

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
1.	3.115	0.048	3.860	12.014
2.	0	0.145	6.605	8.204
3.	0	0.111	4.925	8.162
4.	0	0	12.307	12.593
5.	0	0	8.596	11.880
6.	0	0	8.105	8.903

d) Verlust an N in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N
1.	8.850	0.265	+ 3.710	1.119
2.	11.965	0.138	+ 6.455	4.929
3.	11.965	0.172	+ 4.775	4.971
4.	11.965	0.283	+ 12.157	0.297
5.	11.965	0.283	+ 8.446	0.898
6.	11.965	0.283	+ 7.955	3.763

e) Verlust in Procenten des urspr. Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	NH_3 -N von 100 Thln Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten des vorhandenen N
1.	73.97	93.64	8.52	28.25	32.13
2.	100.00	49.05	37.53	49.15	80.51
3.	100.00	60.80	37.90	36.36	60.34
4.	100.00	100.00	2.31	94.31	97.73
5.	100.00	100.00	7.03	66.10	72.36
6.	100.00	100.00	29.71	62.81	91.03

Der Zusatz an Torf erfolgte, bis zu einem Gehalte von 10 %, der, wie bemerkt, ausreichte, um alle vorhandene Flüssigkeit aufzusaugen. No. 4 mit einem Zusatz von 5 % wurde bedeckt gehalten aus den schon angegebenen Gründen.

Da sich der Harn in den Torf eingesogen hatte und es nicht gelang denselben völlig rein zu erhalten, mußte von No. 4 an eine Bestimmung des Harnstoffs und der Hippursäure unterbleiben. Doch läßt sich aus den übrigen Resultaten der Schluß ziehen, daß von diesen Verbindungen vermuthlich nichts mehr vorhanden war.

Aus den Zusammenstellungen ergibt sich ein höchst ungleichmäßiges Verhalten der einzelnen Substanzen. Vor allem muß No. 4 aus der Reihe ausgeschieden werden. Da dieses Gefäß bedeckt gehalten wurde, ist der Verlust an Stickstoff ein nur geringer, dagegen ist ersichtlich aus der großen Menge an neugebildetem Ammoniak daß die Gährung nicht durch Torfzusaß vermindert worden ist. Zu demselben Schluß kommen wir auch bei Betrachtung der übrigen Lösungen. Hier ergibt sich sogar, daß insbesondere kleinere Zusätze von Torf eine bedeutend stärkere Gährung veranlaßt haben, als wenn kein Zusatz erfolgte und ferner daß auch der Stickstoffverlust ein viel größerer bei geringem Torfzusaß ist. Günstiger stellt sich das Verhältniß bei einem Zusatz von 7.5 % Torf, in Bezug auf Conservirung des Stickstoffs, obgleich auch hier eine starke Ammoniakbildung stattgefunden; während bei gesteigertem Zusatz wiederum ein Umschlag zum Nachtheil des Torfzusaßes constatirt werden muß. Dieser plötzliche Rückschlag erklärt sich dadurch, daß durch den reichlichen Torfzusaß ein vollständiges Aufsaugen der Flüssigkeit erfolgte, so daß eine höchst poröse Masse entstand, die der Luft überall freien Zutritt gewährte, wodurch wie aus den vorhergehenden Versuchen hervorgeht, eine bedeutende Erhöhung des Stickstoffverlustes eintreten mußte.

Der Versuch wurde in gleicher Weise fortgesetzt, jedoch auch No. 4 unbedeckt der Gährung überlassen (s. B.).

B. Versuchsdauer 42 Tage.

1. 1.1 Liter Harn ohne Zusatz, dunkelgelb, NH_3 -Geruch.
991.71 g verdampft zu 752.52 g = 75.88 % von der ursprünglichen Substanz.
2. 1.1 Liter Harn mit 5 g Torf, dunkelgelb, schwacher NH_3 -Geruch.
998.70 g verdampft zu 768.81 g = 76.97 % von der ursprünglichen Substanz.
3. 1.1 Liter Harn mit 25 g Torf, schwarz, NH_3 -Geruch.
1145.20 g verdampft zu 828.39 g = 72.61 % von der ursprünglichen Substanz.
4. 1.1 Liter Harn mit 50 g Torf, ohne Schimmel am 23. Tage, NH_3 -Geruch.
1178.20 g verdampft zu 1126.89 g = 95.80 % von der ursprünglichen Substanz.
5. 1.1 Liter Harn mit 75 g Torf, ohne Schimmel, NH_3 -Geruch schwach.
1197.21 g verdampft zu 905.34 g = 73.99 % von der ursprünglichen Substanz.
6. 1.1 Liter Harn mit 100 g Torf.
1225.22 g verdampft zu 857.59 g = 67.34 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen.	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen
1.	8.064	9.492	Harnsäure und Hippursäure wurden nicht bestimmt. Dieselben waren nicht nachweisbar.	6.114	7.196
2.	2.705	6.152	Spur N_2O_5 .	2.082	4.735
3.	4.814	5.040	do. Spur N_2O_5 .	3.453	3.616
4.	9.745	9.780	do. Spur N_2O_5 .	9.334	9.368
5.	10.001	13.150	do. Spur N_2O_5 .	7.403	9.000
6.	7.376	7.013	do. Spur Salpetersäure.	5.622	5.345

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

d) Verlust an N in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff	Ammoniak-N	Gesamt-N
1.	5.036	7.196	+ 4.886	5.937
2.	1.715	4.735	+ 1.565	8.398
3.	2.844	3.616	+ 2.694	9.517
4.	7.687	9.368	+ 7.537	3.522
5.	6.097	9.000	+ 5.947	4.133
6.	4.630	5.345	+ 4.480	7.321

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes.

NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Gesamt-N	NH_3 -N von 100 Theilen Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten des vorhandenen N	N-Verlust in 21 Tagen
1.	45.21	37.20	69.98	36.69
2.	63.95	11.92	36.22	26.42
3.	72.47	20.51	78.65	34.57
4.	27.32	58.47	82.06	25.01
5.	31.47	45.82	67.74	24.44
6.	57.80	35.37	86.62	28.09

Auch in dieser Periode äußert sich ein Torfzusatz im Vergleich zu der ohne Zusatz faulenden Substanz außerordentlich gährungsbe fördernd, so daß auch die Stickstoff-Verluste sehr bedeutende sind.

Im Allgemeinen sind die Verluste in dieser Periode jedoch geringer im Vergleich zu der Substanz ohne Zusatz und nehmen im Großen und Ganzen mit gesteigertem Zusatz ab, mit Ausnahme von No. 6 mit einem Zusatz von 10 % (aus denselben oben angegebenen Gründen erklärlich).

Weiterhin wurde der Versuch fortgesetzt, indem abwechselnd ein Gefäß unbedeckt, das folgende aber bedeckt der Gährung überlassen wurde (s. C.).

C. Versuchsdauer 63 Tage.

1. 1.1 Liter Harn, ohne Zusatz, schmutziggelb, Harngeruch, unbedeckt.

975.46 g verdampft zu 663.03 g = 67.97 % von der ursprünglichen Substanz.

2. 1.1 Liter Harn mit 5 g Torf, 21 Tage bedeckt, schmutziggelb, NH_3 -Geruch.

978.11 g verdampft zu 749.33 g = 76.40 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1.1 Liter Harn mit 25 g Torf, unbedeckt, schwarz, starker NH_3 -Geruch.

1128.47 g verdampft zu 762.56 g = 66.84 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1.1 Liter Harn mit 50 g Torf, 21 Tage bedeckt, starker NH_3 -Geruch.

1161.35 g verdampft zu 1110.01 g = 95.38 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1.1 Liter Harn mit 75 g Torf, unbedeckt.

1173.53 g verdampft zu 819.22 g = 67.74 % von der ursprünglichen Substanz.

6. 1.1 Liter Harn mit 100 g Torf, 21 Tage bedeckt, geruchlos.

1206.23 g verdampft zu 841.54 g = 67.03 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen	Bemerkungen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Theilen
1.	4.906	4.142	keine Salpetersäure nachweisbar.	3.335	2.816
2. bedeckt	5.410	6.148	do.	4.146	4.711
3.	3.923	3.415	do.	2.622	2.283
4. bedeckt	3.798	7.891	Spur Salpetersäure.	3.617	7.514
5.	4.429	8.133	do.	3.001	5.510
6. bedeckt	7.570	6.464	keine Salpetersäure.	5.761	4.920

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

d) Verlust an N in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff	Ammoniak-N	Gesamt-N
1.	2.747	2.816	+ 2.597	10.317
2. bedeckt	3.414	4.711	+ 3.264	8.422
3.	2.159	2.283	+ 2.009	10.850
4. bedeckt	2.979	7.514	+ 2.829	5.376
5.	2.472	5.510	+ 2.322	7.268
6. bedeckt	4.745	4.920	+ 4.595	7.746

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes.

NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Gesamt-N	NH_3 -N von 100 Thln Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten des vorhandenen N	N-Verlust in 21 Tagen	N-Verlust in 42 Tagen
1.	78.56	19.80	97.59	33.35	70.04
2. bedeckt	64.13	24.85	72.50	0.18	26.60
3.	82.62	15.22	90.19	10.15	44.72
4. bedeckt	41.71	21.95	39.65	14.39	39.40
5.	56.88	18.17	44.86	25.41	49.85
6. bedeckt	61.95	36.28	96.44	4.15	32.24

Bei diesen Versuchen ist eine Wirkung des Luftabschlusses nicht zu verkennen, die bedeckten Gefäße weisen viel geringeren Stickstoffverlust auf, mit Ausnahme von No. 4, in dem offenbar eine Ueberfättigung an Ammoniak stattgefunden hatte, hier allein ließ sich eine Spur von Salpetersäure nachweisen, was vielleicht darauf hindeutet, daß eine starke Gährung in der Substanz stattfand.

Des Vergleiches wegen wurden in der folgenden Periode diejenigen Gefäße bedeckt, welche in der letzten unbedeckt geblieben waren und umgekehrt (s. D.).

D. Versuchsdauer 84 Tage.

1. 1.1 Liter Harn ohne Zusatz, schwarz, NH_3 -Geruch, 21 Tage bedeckt.

957.36 g verdampft zu 646.21 g = 67.50 % von der ursprünglichen Substanz.

2. 1.1 Liter Harn mit 5 g Torf, schwarz, unbedeckt.

961.60 g verdampft zu 622.03 g = 54.05 % von der ursprünglichen Substanz.

3. 1.1 Liter Harn mit 25 g Torf, 21 Tage bedeckt, starke Schimmelbildung.

1109.77 g verdampft zu 746.24 g = 66.49 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1.1 Liter Harn mit 50 g Torf, unbedeckt, starker NH_3 -Geruch.

1148.81 g verdampft zu 980.51 g = 84.68 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1.1 Liter Harn mit 75 g Torf, 21 Tage bedeckt, starker NH_3 -Geruch.

1148.00 g verdampft zu 796.82 g = 67.15 % von der ursprünglichen Substanz.

6. 1.1 Liter Harn mit 100 g Torf unbedeckt, geruchlos.

1185.22 g verdampft zu 711.23 g = 56.31 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslüssigkeit. b) berechnet auf die ursprüngl. Substz.

No. des Versuches	Trocken- substz. in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt- Stickstoff in 1000 Thln	Trocken- substz. in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt- Stickstoff in 1000 Thln
1. bedeckt	38.830	4.044	4.222	26.201	2.729	2.848
2.	39.199	2.155	3.098	25.355	1.394	2.004
3. bedeckt	37.436	1.623	3.230	24.891	1.079	2.148
4.	35.459	5.494	5.119	30.050	4.656	4.338
5. bedeckt	39.781	4.520	7.846	26.753	3.053	5.276
6.	39.815	4.153	4.897	26.091	2.722	3.209

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen. d) Verlust an N u. Trocken- substanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Ammoniak	Gesamt- Stickstoff	Ammoniak- N	Gesamt- N	Trocken- substanz
1. bedeckt	2.248	2.848	+ 2.098	10.285	31.103
2.	1.148	2.004	+ 0.998	11.129	31.949
3. bedeckt	0.889	2.148	+ 0.739	10.985	32.413
4.	3.835	4.338	+ 3.685	8.552	27.254
5. bedeckt	2.514	5.276	+ 2.364	7.502	30.551
6.	2.242	3.209	+ 2.092	9.457	31.213

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes.

NH₃-Bildung.

No. des Versuches	Gesamt-N	Trocken- substanz	NH ₃ -N v. 100 Thln Gesamt-N neugebildet	NH ₃ -N in Procenten d. vorhandenen N	N-Verlust in 21 Tagen	N-Verlust in 42 Tagen	N-Verlust in 63 Tagen
1. bedeckt	78.31	54.45	15.98	78.94	0.25	33.10	69.79
2.	85.50	55.75	7.55	57.28	21.37	21.55	47.97
3. bedeckt	83.64	56.56	5.63	41.40	1.02	11.17	45.74
4.	66.34	47.56	28.59	88.40	24.63	39.02	64.03
5. bedeckt	58.79	53.31	18.50	47.65	1.91	27.32	51.76
6.	74.66	54.47	16.52	69.87	12.71	16.86	44.95

Aus diesen Zusammenstellungen ergibt sich ein sehr deutlicher Einfluß des Luft-Abschlusses, der sich in einem bedeutend herabgedrückten Verlust an Stickstoff äußert. Auffallend ist, daß in diesen Gefäßen stets ein geringerer Ammoniakgehalt gefunden wurde. Bemerkenswert muß werden, daß in No. 5 und 6 sich in dieser Periode eine Unmasse Fliegenmaden ansiedelten, desgleichen zum Schluß des Versuches in den etwas trockeneren oberen Schichten von No. 4.

Als Endergebnis dieses Versuches hat sich herausgestellt, daß Torf-Zusatz die Gährung in günstigem Sinne beeinflusst und bei geringem Zusatz einen Stickstoffverlust in keiner Weise verhindern kann. Bei größeren Zusätzen scheint Torf insofern conservierend zu wirken, als er Ammoniak absorbiert, sei es nun vermittelt der in ihm enthaltenen Humusäuren, sei es durch sein Vermögen Wasser in großen Mengen lange zurückzuhalten. Zu große Mengen Torf, bei diesen Versuchen schon 10 %, welche dem Dünger eine lockere Beschaffenheit verleihen, wirken dagegen schädlich.

IX. Versuche mit Zusatz von Wasser.

Der Zusatz erfolgte wie bereits angegeben in der Höhe von 25 % und 50 % zu Harn I und von 100 % zu Harn III und zwar wurden so hohe Zusatzmengen gewählt, weil von geringeren kaum ein merkbarer Einfluß auf die Gährung wird beobachtet werden können. Außerlich äußerte sich der Wasserzusatz nur dadurch, daß der Harn entsprechend der Verdünnung eine hellere Färbung annahm, außerdem aber dieselbe bis zum Schlusse der Versuche (der in diesem Fall erst nach 85 Tagen erfolgte) die helle Farbe behielt, während unverdünnter Harn, wie be-

reits erwähnt, in späteren Stadien sich immer dunkler bis schwarz-braun färbte.

IX. Versuch angestellt mit Zusatz von Wasser.

1. Versuchsdauer 55 Tage, Versuche 1—3 angestellt mit Harn I, 4 und 5 mit Harn III.

1. 1 Liter Harn I ohne Zusatz (i. Verf. I B. 3) = 55.45 % Rückstand.

2. 1 Liter Harn mit 250 cc Wasser (dest.), gelbtrübe, später klar rötlichgelb, am 25. Tage NH_3 -Geruch.

1271.10 g verdampft zu 865.98 g = 80.11 % (59.09 %) von der ursprünglichen Substanz.

3. 1 Liter Harn mit 500 cc Aq, erst klar gelb, später trübe gelbbraun, am 25. Tage NH_3 -Geruch.

1521.10 g verdampft zu 1116.16 g = 80.17 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1 Liter Harn III ohne Zusatz (i. Verf. IV A, 8) = 76.32 % Rückstand.

5. 1 Liter Harn mit 1100 cc Aq, hellgelb, stinkend.

2236.20 g verdampft zu 1938.91 g = 87.16 % von der ursprünglichen Substanz.

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Thln	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thln	Bemerkungen
1.	40.599	1.355	1.751	3.735	4.744	Harnsäure u. Salpetersäure nicht gefunden.
2.	37.135	2.508	2.361	3.943	4.873	do.
3.	26.546	2.175	1.973	3.907	6.548	do.
4.	—	—	2.737	8.474	7.779	do.
5.	—	—	1.082	6.032	6.023	do.

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thln
1.	22.505	0.751	0.097	2.070	2.630
2.	25.470	2.127	2.001	3.341	4.130
3.	29.012	2.377	2.165	4.270	7.156
4.	—	—	2.090	6.470	5.939
5.	—	—	1.846	10.293	10.278

c) aus b berechneter N-Gehalt in 1000 Theilen.

No. des Versuches	im Harnstoff	in der Hippursäure	im Ammoniak	Gesamt-Stickstoff
1.	0.351	0.008	1.705	2.630
2.	0.993	0.157	2.752	4.130
3.	1.109	0.169	3.517	7.156
4.	—	0.163	5.329	5.939
5.	—	0.144	8.477	10.278

d) Verlust an N und Trockensubstanz in 1000 Theilen.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Ammoniak-N	Gesamt-N	Trockensubstanz
1.	8.785	0.184	+ 1.556	6.955	20.250
2.	8.133	0.035	+ 2.603	5.455	27.285
3.	8.017	0.023	+ 3.368	2.429	13.743
4.	11.965	0.120	+ 5.179	7.194	—
5.	11.965	0.139	+ 8.327	2.855	—

e) Verlust in Procenten des ursprünglichen Gehaltes. NH_3 -Bildung.

No. des Versuches	Harnstoff-N	Hippursäure-N	Gesamt-N	Trockensubstanz	NH_3 -N von 100 Thln Gesamt-N neugebildet	NH_3 -N in Procenten d. vorhandenen N
1.	96.26	95.83	72.56	47.36	16.23	64.83
2.	89.12	18.23	56.91	40.43	27.16	66.63
3.	87.85	11.08	25.34	32.12	35.14	49.15
4.	100.00	42.40	54.78	—	39.44	89.79
5.	100.00	49.12	21.74	—	63.33	82.49

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, zeigt auch hier Harnstoff einen ziemlich constant hohen Verlust, höchstens nimmt derselbe mit steigendem Wasserzusatze ab; dieser wirkt auch günstig auf die Conservirung der Hippursäure, doch ist zu bemerken, daß die Krystalle derselben eine stark verschwommene Struktur besaßen, in keinem Falle auch nur annähernd so vollkommen ausgefällt wurden, wie es bei den Lösungen mit Superphosphat gelungen war.

Auf den Verlust an Gesamt-Stickstoff übt ein steigender Wasserzusatze eine fast gleichmäßig gesteigerte Wirkung aus, wie es besonders klar in den drei ersten Nummern zu Tage tritt, während der Zusatz von 100 % Wasser kaum so günstig einzuwirken vermochte, wie der

Zusatz von 50 %, auch ist hier die Gährung, wie aus der großen Menge neugebildeten Ammoniak hervorgeht, fast ebenso rasch verlaufen, wie in dem Gefäße ohne Zusatz, während in den ersten beiden Gefäßen mit Wasserzusatze (No. 2 und 3) offenbar eine viel langsamere und weniger intensiv auftretende Gährung stattfand im Vergleich zu No. 1 ohne Zusatz, denn außer dem Stickstoff, der vom vorhandenen in Form von Ammoniak gefunden wurde, muß auch der Verlust, der wohl zum größten Theil in derselben Form erfolgte, mit in Rechnung gezogen werden, woraus sich sehr bedeutende Differenzen zu Gunsten des Wasserzusatzes ergeben.

Der ziemlich bedeutende Unterschied, der zwischen No. 2 und 3 und No. 5 hervortritt, wird offenbar bedingt durch die Verschiedenheit der zum Versuch benutzten Harn: denn auch aus den vorher aufgeführten Versuchen schien hervorzugehen, daß Harn III viel rascher in Gährung und Zerfall überzugehen geneigt war, als Harn I, was zum Theil auch auf die wärmere Jahreszeit zurückzuführen wäre.

B. Versuche über den Verlust, den faulende organische Substanzen an freiem Stickstoff erleiden, nach Zusatz verschiedener Conservierungsmittel.

Bei diesen Versuchen wurden folgende Substanzen verwandt:

1. 1 Liter Harn unter Zusatz von 5 g verfaultem Harn von bekannter Zusammensetzung aus einem früheren Versuche. Es sollte festgestellt werden, ob diese Infection Einfluß auf die Gährung ausüben würde. Ein solcher konnte jedoch nicht festgestellt werden, wie der weitere Verlauf der Zersetzung dieser Substanz ergab, die in völlig gleicher Weise verlief, als hätte keine Infection stattgefunden. Auf eine weitere Mittheilung der Versuchsreihe wird daher verzichtet.

2. 1 Liter Harn mit 40 g Superphosphatgyps.

3. 1 Liter Harn mit 50 g Torf.

4. 1 Liter Harn mit 75 g Kalnit.

5. und 6. 1 Liter Harn mit je 50 g Chlornatrium und Chlorkalium.

7. 1 Liter Harn mit 1 Liter Wasser.

Die Versuche wurden, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht (s. X) in sehr verschiedenen Perioden der Gährung und auch verschiedenen lange Zeit durchgeführt, was offenbar auf den Grad der Bildung von freiem Stickstoff von keinem Einfluß gewesen sein kann.

Ueber die Art der Versuchsanstellung wurde schon erwähnt, daß sie nach der von Dr. Morgen (s. a. a. D.) dargestellten Methode vorgenommen wurde.

Als Abweichung von der oben eingehaltenen Art der Untersuchung, sei noch erwähnt, daß die in die Probeflasche abgegebene Substanz einen geringen Zusatz verdünnter Essigsäure erhielt, um einen Verlust der mit Ammoniak zumeist übersättigten Lösungen zu vermeiden.

X. Versuche über den Verlust an freiem Stickstoff.

1 und 2 angestellt mit Harn II, 3—7 mit Harn III.

1. 1 Liter Harn II mit 5 g verfaultem Harn I (mit 0.024 g N) Versuchsdauer 55 Tage.

1036.29 g verdampft zu 998.45 g = 96.35 % von der ursprünglichen Substanz.

2. 1 Liter Harn II mit 40 g Superphosphatgyps, Versuchsdauer 100 Tage; 45 Tage bedeckt, starke Schimmelschicht.

908.82 g verdampft zu 633.14 g = 68.30 % von der ursprünglichen Substanz (in 45 Tagen = 0.90 % Verlust).

3. 1.1 Liter Harn III mit 50 g Torf, Versuchsdauer 21 Tage. 1186.20 g verdampft zu 1180.00 g = 99.45 % von der ursprünglichen Substanz.

4. 1.1 Liter Harn III mit 75 g Kalnit, Versuchsdauer 55 Tage. 1211.20 g verdampft zu 1188.62 g = 98.14 % von der ursprünglichen Substanz.

5. 1.1 Liter Harn III mit 50 g Chlornatrium, Versuchsdauer 85 Tage, 30 Tage bedeckt.

1091.71 g verdampft zu 901.01 g = 82.17 % von der ursprünglichen Substanz (in 30 Tagen = 0.17 % Verlust).

6. 1.1 Liter Harn III mit 50 g Chlorkalium, Versuchsdauer 85 Tage, 30 Tage bedeckt.

1094.22 g verdampft zu 919.49 g = 82.48 % von der ursprünglichen Substanz (in 30 Tagen = 0.59 % Verlust).

7. 1.1 Liter Harn III mit 1100 cc Wasser, Versuchsdauer 85 Tage, 30 Tage bedeckt.

1860.20 g verdampft zu 1600.19 g = 86.03 % von der ursprünglichen Substanz (in 30 Tagen = 1.13 % Verlust).

Am Ende des Versuches waren enthalten:

a) in der Versuchslöslichkeit.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Thln	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thln	Bemerkungen
1.	—	0.534	0.157	10.130	11.296	
2.	53.212	—	—	14.554	16.431	
3.	—	—	—	15.018	12.656	
4.	—	—	0.865	13.791	12.680	
5.	40.059	—	—	2.944	13.673	Hippursäure Kristalle in schmieriger amorph. Masse. do.
6.	43.477	—	—	8.552	13.268	
7.	18.993	—	—	4.824	4.506	

b) berechnet auf die ursprüngliche Substanz.

No. des Versuches	Trockensubstanz in 1000 Thln	Harnstoff in 1000 Theilen	Hippursäure in 1000 Theilen	Ammoniak in 1000 Theilen	Gesamt-Stickstoff in 1000 Thln
1.	—	0.517	0.149	9.807	10.935
2.	36.273	—	—	9.921	11.200
3.	—	—	—	9.334	9.368
4.	—	—	0.849	13.534	12.444
5.	36.955	—	—	2.716	12.617
6.	36.201	—	—	7.121	11.047
7.	32.529	—	—	8.303	7.756

c) Verlust an Stickstoff.

No. des Versuches	Ursprünglich vorhandener N in g	Gesamtdener N in g	in d. Vorlage vorhandener N in g	Verlust an Gesamt-N in Procent.	Verlust an freiem N in g	Verlust an freiem N in Procenten d. Gesamt-N	Verlust an gebundenem N in Procenten d. Gesamt-N	Verlust an freiem N in Procenten d. verlorenen N
1.	11.758	10.935	0.743	3.53	0.070	0.595	2.935	16.856
2.	9.905	9.750	0.141	0.91	0.014	0.141	0.769	9.032
3.	15.290	14.380	0.761	2.31	0.149	0.974	1.336	41.300
4.	14.922	14.120	0.208	5.25	0.594	3.981	1.269	75.872
5.	13.681	13.140	0.307	3.93	0.234	1.783	2.147	43.253
6.	13.687	11.536	1.253	15.90	0.898	6.561	9.339	41.739
7.	11.923	7.210	3.133	40.94	1.580	13.252	26.688	33.524

Die Tab. a) und b) enthalten die gewöhnlichen Angaben über die Ergebnisse der Analyse, in der Tab. c) ist eine Zusammenstellung gegeben über die im Lauf der Versuchsperiode vor sich gegangenen

Veränderungen im Gehalt an Stickstoff und über die Umsetzung, die derselbe erlitten hat.

Wie daraus hervorgeht, ist bei allen vorliegenden Versuchen ein Verlust an freiem Stickstoff eingetreten und zwar beträgt derselbe meist nur wenige Procent des Gesamt-Stickstoffs, nur bei Wasser- und Chlorkalium-Zusatz ist er etwas höher.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich jedoch, wenn wir die letzte Reihe betrachten, in welcher angegeben ist, wie viel vom verlorenen Stickstoff in Form von freiem Stickstoff, bei der Gährung entstanden ist.

Den geringsten Verlust an freiem Stickstoff hat der Zusatz von Superphosphatgyps zur Folge gehabt und ist diese Angabe vermuthlich in Folge nicht zu vermeidender Fehler bei der Versuchsanstellung und Probenahme noch zu hoch gegriffen, denn bei einem Zusatz von 5 g Superphosphatgyps (s. III B. 2) ergab sich bei einem Verlust von 10.85 % an Gesamt-Stickstoff nur ein Verlust von 0.120 % in Form von freiem Stickstoff (mithin 1.106 % vom verlorenen Stickstoff), doch ist die Möglichkeit eines größeren Verlustes immerhin nicht ausgeschlossen.

Nächst dem weist No. 1, wo kein Zusatz erfolgte, die günstigsten Verhältnisse auf.

Bedeutend schlechter hat sich ein Zusatz von Wasser erwiesen, doch muß bemerkt werden, daß hier größere Verluste auch bei der Probenahme eintreten konnten, da die Flüssigkeit von Ammoniak überfättigt war und leicht beim Abhebern Verluste erleiden mußte, was um so wahrscheinlicher ist, weil sonst im Allgemeinen der Wasserzusaß die Gährungsintensität offenbar im Vergleich zum unverdünnten Harn herabgedrückt hat und Gährungsintensität und Verlust an freiem Stickstoff offenbar in causalem Zusammenhang zu einander stehen.

Torf-, Chlornatrium- und Chlorkalium-Zusätze weisen gleiche und sehr bedeutende Verluste an freiem Stickstoff auf. Es stimmt diese Angabe mit den schon oben gemachten Beobachtungen, daß Torf die Gährung günstig beeinflusst, und Na Cl, KCl bis zu einem gewissen Grade im Stande sind eine Gährung zu verhindern, daß dieselbe jedoch, einmal eingeleitet, einen sehr heftigen Verlauf nimmt.

Den höchsten Verlust erlitt die Substanz durch Zusatz von Kaunitz; aus denselben, oben angeführten Gründen war auch ein ähnliches Resultat zu erwarten; doch scheint auch hier der hohe Verlust zum Theil bei der Probenahme entstanden zu sein, denn der in der zweiten Periode mit Zusatz von 100 gr Kaunitz (s. IV B. 10) angestellte Versuch ergab bei einem Gesamtverlust von 16.96 %, einen Verlust von

7.983% in Form von freiem Stickstoff (mithin 47.070% vom verlorenen Stickstoff), doch ist auch hier ein größerer Verlust, besonders gleich nach Eintritt der Gährung wohl nicht ausgeschlossen, während beim weiteren Verlauf vielleicht ein Ausgleich stattfindet zu der Verlusthöhe, wie sie durch NaCl- und KCl-Zusatz hervorgerufen wird.

C. Uebersicht und Betrachtung der Versuchs-Ergebnisse.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, verfolgt obige Arbeit zunächst rein wissenschaftliche Zwecke, doch ist damit nicht ausgeschlossen, daß die durch dieselbe gefundenen Ergebnisse, so weit es möglich erscheint, als Ruhanwendung für die Praxis in Betracht gezogen werden können. Haben sich doch im Verlauf der Arbeit Verhältnisse ergeben, die, wenn auch nicht direct auf die Praxis übertragbar, doch auch dieser nutzbare Winke zu geben vermögen. In diesem Sinne sollen die Versuchs-Ergebnisse in Folgendem einer Besprechung unterzogen werden.

1. Versuche mit Superphosphat. Aus den oben angeführten Versuchen ergibt sich, daß Superphosphat ein ganz vorzügliches Conservierungsmittel ist und in dieser Beziehung selbst den schon längst als vortrefflich anerkannten und empfohlenen Superphosphatgyps übertrifft, so daß dasselbe unbedingt als Conservierungsmittel in der Praxis empfohlen werden kann, besonders da es offenbar in noch höherem Grade Verluste in Form von freiem Stickstoff zu verhindern im Stande sein wird, als Superphosphatgyps.

Zur Anwendung in der Praxis, die Holdefleiß (s. a. a. D. S. 177) nicht empfehlen zu können meint, muß bemerkt werden, daß seine Befürchtungen unzutreffend erscheinen. Vor allem brauchen bedeutend geringere Mengen verwandt zu werden, als das beim Superphosphatgyps der Fall ist, theils weil eine bedeutend geringere Menge Superphosphat dieselben Dienste leistet, schon etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Zusatzmenge von Superphosphatgyps, theils auch weil ersteres ein bedeutend besseres Löslichkeitsverhältniß aufweist, als letzterer, sich in Folge dessen auch vollkommener im Dünger vertheilen kann. Zwar führt Holdefleiß an, daß durch Auswaschung auf der Düngerstätte dieser bedeutend kostbarere Dünger verloren gehen kann und dadurch größere Verluste verursachen muß, als sein Nutzen als Conservierungsmittel trägt; doch wäre dagegen anzuführen, daß in Wirthschaften mit so mangelhaften Düngerstätten auch weniger kostbare Düngemittel einen höchst illusorischen Werth als Einstreumaterial besitzen, denn auch von diesen werden die werthvollsten, weil am leichtesten löslichen Stoffe

verloren gehen und nur die schwerlöslichen Erdbphosphate, Sand- und Kalk-Beimengungen im Dünger zurückbleiben. In solchen Fällen heißt es erst den Dünger vor dem größten Uebel, dem Auswaschen, zu schützen und dann erst die bei der Gährung eintretenden Verluste durch Conservierungsmittel zu heben. -- Uebrigens ist es für den Zweck der Conservierung des Düngers nicht gleichgültig, was für ein Superphosphat als Einstreumaterial verwandt wird; je reicher das Präparat an leicht löslichen Phosphaten ist, um so vollkommener und intensiver wird dasselbe zur Wirkung kommen.

2. Versuch mit Superphosphatgyps. Uebereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen hat sich auch bei diesen Versuchen Superphosphatgyps sehr wohl bewährt als Conservierungsmittel, doch steht er, wie bemerkt, in seiner Wirksamkeit dem Superphosphat sehr bedeutend nach. Obgleich zu den Versuchen ein sehr gutes Präparat zu Gebote stand, reichten doch erst 4% desselben hin, um eine schwach saure Gährung hervorzurufen. Für die Praxis ist Superphosphatgyps entschieden ein vorzügliches Einstreumittel, doch steht es, wie schon bemerkt im Werthe weit unter dem Superphosphat. -- Vielleicht ist der Grund darin zu suchen, daß im Superphosphatgyps bedeutend weniger lösliche Phosphate vorhanden sind, denn diese scheinen intensiver zu wirken, als die freie Säure. Dies erklärt sich vielleicht daraus, daß bei leicht löslichen Phosphaten nur eine allmähliche, dem neugebildeten Ammoniak entsprechende Umsetzung in kohlensauren Kalk und phosphorsaures Ammoniak stattfindet, während die freie Säure zwar rascher bei den ersten Mengen entstehenden Ammoniaks in Action tritt, aber nach der Sättigung nur wenig lösliche Phosphate übrig bleiben, welche ammoniakbindend im Sinne der Phosphate des Superphosphates eintreten können.

3. Versuche mit Gyps. Wie die Versuche ergeben, hat Gyps eher eine gährungsbe fördernde, als gährungshindernde Eigenschaft, doch vermag derselbe eine dem Gehalt von Schwefelsäure äquivalente Menge Ammoniak zu binden. Es ergibt sich hieraus, daß seine bisherige Anwendung als Conservierungsmittel des Düngers nicht völlig ungerechtfertigt war. Da aber unsere Versuche ergeben haben, daß Gyps offenbar fördernd auf die Gährung einwirkt, wodurch große Verluste an freiem Stickstoff auftreten müssen, so kommen wir zu dem Schluß, daß von einer Verwendung von Gyps als Conservierungsmittel unbedingt abzusehen ist. Dasselbe gilt naturgemäß für alle Surrogate von ähnlicher Zusammensetzung oder ähnlichem Wirkungswerth. Unter anderem sei hier des von Edmund Jensch, Rosamundehütte (s. Zeitschrift des Ober-Schles. Berg- und Hüttenm. Ver. XXVIII Mai 1889

S. 175) empfohlenen sogen. Entsäuerungskalkes, der beim Blende-Röstverfahren gewonnen wird, gedacht, von dem es a. a. O. heißt, daß er dieselbe vortreffliche Wirkung äußert, wie Gyps.

4. Versuch mit Kainit. Ueber Kainit als Conservierungsmittel ergeben vorliegende Versuche durchaus günstige Resultate während kürzerer Perioden der Aufbewahrung, wohingegen bei längerem Stehen und bei eintretender Gährung die Verluste und zwar besonders an freiem Stickstoff sehr große sind.

Für die Praxis läßt sich daher wohl der Schluß ziehen, daß Kainit nur dort zur Anwendung gelangen darf, wo der Dünger nur kürzere Zeit auf der Düngerstätte lagern soll. Doch auch hier fragt es sich, ob sich eine schädliche Wirkung des Kainits, bestehend in der großen Menge an freiwerdendem Stickstoff bei der Gährung im Boden nicht doch noch geltend macht, insbesondere da so conservirter Dünger, um gahr zu werden, in leichten, mithin dem Sauerstoff der Luft leicht zugänglichen Boden gebracht werden muß.

5. Versuche mit Torf. Torf befördert offenbar die Gährung organischer Substanzen und veranlaßt einen ziemlich bedeutenden Verlust an Stickstoff, besonders in Form von freiem Stickstoff. Erst größere Mengen Torf sind im Stande die Stickstoffverluste einzuschränken, theils dadurch, daß Torf vermöge seines Gehaltes an Humussäure das freiwerdende Ammoniak bindet, theils weil derselbe einen größeren Wasserverlust zufolge seiner hygroskopischen Eigenschaft vermeidet und damit ein Ammoniak-bindendes Medium zurückhält.

Für die Praxis wird sich eine Anwendung von Torf daher nur dort empfehlen, wo der Dünger stets auch die flüssigen Exkremente erhält und festgetreten wird, so daß eine poröse Beschaffenheit des Düngers, wie sie ein größerer Torfzusatz leicht hervorruft, vermieden wird, folglich nur bei Bereitung von Tiefstalldünger oder bei sehr sorgfältigem Festtreten auf der Düngerstätte. Aus den oben angeführten Versuchen geht zur Genüge hervor, daß da, wo der Torf alle Feuchtigkeit in sich aufzunehmen vermag und in lockerem Zustande liegen bleibt, sehr hohe Stickstoffverluste unvermeidlich sind, wenn auch durch den Geruch sich solche Verluste nicht nachweisen lassen, was wohl dafür spricht, daß ein großer Theil in Form von freiem Stickstoff entweicht.

6. Versuche mit Thomasschlacke: haben höchst negative Resultate ergeben; dieselbe befördert offenbar die Gährung ganz außerordentlich und vermag dabei nicht, wie der Phosphatgyps durch Umsetzung seiner phosphorsäurehaltigen Verbindungen Ammoniak zu binden, so daß Thomasschlacke als Conservierungsmittel völlig zu verwerfen ist,

wie auch die von Hofbesleß in dieser Richtung angestellten Versuche bewiesen haben (s. a. a. O. S. 158).

Aus den oben angeführten vergleichenden Versuchen, organische Substanzen bei freiem Luftzutritt und bei Abschluß von Luft faulen zu lassen (s. Versuche II, IV, V, VI, VII, VIII und IX), ergibt sich, wie viel Nachdruck auf eine richtige Behandlung des Düngers und der Jauchegruben zu verwenden ist, will man größere Verluste an Stickstoff vermeiden. Möglichster Luftabschluß ist bei der Aufbewahrung vor Allem zu erstreben; darin liegt der große Vortheil, den die Bereitung von Tiefstalldünger gegenüber der Düngerbehandlung bei den gewöhnlichen Stalleinrichtungen stets behaupten wird. Beim Tiefstall wird durch das stete und gründliche Festtreten des Düngers durch das Vieh der Luftzutritt und damit eine Verminderung des Stickstoffverlustes verhindert, ohne daß dabei, wie aus den angegebenen Versuchen ersichtlich, der Zerfall der organischen stickstoffhaltigen Verbindungen irgendwie aufgehalten wird mithin eine Gefahr, daß die so nothwendige Gahre nicht eintritt, ausgeschlossen erscheint. Für Düngerstätten ergibt sich ferner, daß wie dort ein möglichst festes Zusammenpressen des Düngers zu erstreben ist und womöglich ein Abdecken der Grube. — Es ist zu empfehlen, jedes auf die Düngerstätte gebrachte Düngerquantum möglichst gleichmäßig auszubreiten und sogleich vom Arbeiter festtreten zu lassen, um Entstehungen von Hohlräumen zu vermeiden; ein Begehen der Düngerstätte durch das Vieh ist in jedem Falle, wo es die Verhältnisse erlauben, möglichst häufig und gründlich durchzuführen.

Für Jauchegruben ergibt sich die Regel, daß ein möglichst fester Verschuß eins der vorzüglichsten Conservierungsmittel ist; ferner, daß ein Wasserzusatz erfolgen kann soweit derselbe wirtschaftlich zulässig ist, da mit dem Zusatz das auszuführende Volumen und Gewicht sich erheblich steigert. Im Ganzen wird es jedoch vortheilhafter sein den Zusatz erfolgen zu lassen, da der damit für die Wirthschaft gewonnene Stickstoffvorrath die Mehrkosten der Ausfuhr außer in extremen Fällen voll ersetzen wird.

Jede Vernachlässigung dieser Regeln kann, wie aus den Versuchen hervorgeht, selbst bei Zusatz der besten Conservierungsmittel (s. Vers. II mit Superphosphatgyps B.) die empfindlichsten Verluste zur Folge haben, während dieselben auch bei stark auftretender Gährung bei Luftabschluß auf ein Minimum herabsinken können, wie bes. aus den mit Torf angestellten Versuchen zur Genüge hervorgeht (s. Vers. VIII C und D).

Mit den hier vorliegenden Versuchen ist die Frage über den Stick-

stoff-Verlust beim Faulen organischer Substanzen noch bei Weitem nicht in vollem Umfange gelöst, vor Allem müssen Versuche über die Beimengung derselben Substanzen bei festen Excrementen vorgenommen werden. Ferner gilt es noch eine ganze Menge Substanzen auf ihre Conservirungsfähigkeit hin zu untersuchen, wie das Durchmengen und Ueberdecken faulender Substanzen mit erdigen, vor allem kalkhaltigen, ferner thonigen und sandigen Medien bei Wasserzusatz resp. Fehlen desselben, bei freiem und gehindertem Luftzutritt u. s. w.; doch mußten diese Versuche bei der großen Reichhaltigkeit des zu untersuchenden Materials für's Erste unterbleiben. Hoffentlich sind die vorliegenden Ergebnisse geeignet zu zeigen, wie viel noch auf diesem Gebiete, das für unsere Landwirthschaft eine der brennendsten Fragen enthält, noch zu erforschen ist. Denn auf diesem Wege können am leichtesten und kostengünstigsten die Methoden festgestellt werden, nach denen in der Praxis erfolgreiche Conservirungs-Versuche unternommen werden können, ohne daß der Versuchsansteller riskirt, unnütze Ausgaben und Arbeiten vorzunehmen, deren Resultat schließlich nicht nur keine Vermeidung von Stickstoffverlusten, sondern gar leicht eine bedeutende Erhöhung derselben sein kann.